

称号及び氏名 博士（工学） 松井 康哲

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「**Photochemical Properties of Arylated Trimethylenemethane Biradicals and Related Intermediates Generated by Electron- and Energy-Transfer Reactions**
(電子移動およびエネルギー移動反応により発生するアリアル置換トリメチレンメタンビラジカルおよび関連中間体の光化学特性)」

論文審査委員 主査 教授 池田 浩
副査 教授 白井正充
副査 教授 中澄博行

論文要旨

光化学反応において、ラジカル、イオン、ラジカルイオン等の短寿命中間体の確認は重要な課題のひとつであり、これまでに多くの有機化学的および物理化学的研究が行われてきた。有機化学的手法のひとつに、中間体を種々の化学反応により捕捉し、生成物として単離する方法がある。例えばビラジカルやラジカルカチオンは、それぞれ酸素や求核剤により容易に捕捉される。また、有機合成化学的手法により、反応中間体を速度論的および熱力学的に安定化させ、実際に中間体を単離することも可能である。

物理化学的手法には、吸収／発光、電子スピン共鳴等、各種分光法による直接観測が挙げられる。この際にしばしば用いられるのが、レーザーフラッシュフォトリシス (LFP) 法とマトリクス単離法である。前者の LFP 法とは、パルスレーザー (数 fs~数 ns) で光反応を誘起し、それによって生成する短寿命の活性種を、高い時間分解能をもつ各種分光法で観測する方法である。室温付近で実験を行うため、中間体の直接観測だけでなく、その減衰や後続反応の速度論解析が可能である。後者のマトリクス単離法とは、液体窒素中などで調製したメチルシクロヘキサン (MCH) マトリクスなどの極低温下で光反応を行うことで、短寿命中間体を安定に取り扱うことができ、各種分光分析が可能である。加えて、マトリクスの昇温により、熱によって誘起される後続反応の開始も可能である。本論文で扱う重要な現象のひとつである、「熱ルミネッセンス (TL)」も昇温によって誘起される電荷再結合 (CR) により引き起こされる。

この現象を応用することで、短寿命のラジカル中間体の励起種が発生し、それを発光として観測することも可能である。

本博士論文は、以下に示す通り、緒言、4章からなる本論、および結論により構成されている。本論文では、電子移動やエネルギー移動反応によって発生するアリアル置換トリメチレンメタンビラジカルおよび関連中間体の光化学的、光物理的特性を、LFP法やマトリクス単離法などを用いた評価を行った。

緒言では、本研究の背景および概要について述べた。

第1章では、1,2-ビス(α -スチリル)ベンゼン (**1**) の光誘起電子移動 (PET) 反応によって生じるオルトキノジメタン (OQD) 型中間体に関する研究について述べた。母体 OQD (**2**) は、一般的にはジアゼンの脱窒素等で発生する高反応性の中間体である。OQD はジエノフィルとの Diels-Alder 反応によって容易に芳香族性を回復するため、六員環構築のための有用な前駆体である。本章では、**1** の PET 反応によって対応する OQD 誘導体 (**3**) およびそのラジカルカチオン (**3⁺**) を発生させ、それらの光化学および光物理的特性の評価を行った。

N-メチルキノリニウムテトラフルオロボレート ($\text{NMQ}^+\text{BF}_4^-$) 等の各種アクセプターを増感剤とした **1** の PET 反応は、発熱的に進行することが Rehm-Weller 式より示唆された。ジクロロメタン中で **1** の PET 反応を行うと、**1** の電子移動環化と BET により、**3** の NMR ピークと 440 nm の吸収帯が観測された。メチレン鎖と二つのフェニル基により電子的および立体的に大きく安定化されているため、**3** は脱気下では安定である一方で、テトラシアノエテン等のジエノフィルの存在下では、その付加体を効率よく与えた。

$\text{NMQ}^+\text{BF}_4^-$ を増感剤とした **1** の PET 反応において、LFP による過渡吸収スペクトルを測定すると、570 nm に **3⁺** の吸収帯が観測され、それが減衰すると同時に 440 nm の吸収帯が増加した。これらの増加および減衰速度はいずれも $6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 程度で一致していた。これは BET 過程の直接観測であり、化学反応が介在する系での速度論的実証は初の例である。また、基質 **1** を含む MCH マトリクスに 77 K で γ 線を照射後、昇温すると、鮮やかな黄色の TL が観測された。これは、電荷再結合によって生じた **3** の励起状態に由来することが、別の条件で発生させた **3** のフォトルミネッセンス (PL) との比較によって明らかとなった。

第2章では、X線照射によって誘起されるトリメチレンメタン (TMM) ビラジカルの TL について述べた。TL の観測にはしばしば γ 線照射が用いられるが、 γ 線照射施設が国内に少なく、また長い照射時間が必要であるなどの問題があった。一方、無機塩単結晶などでは、 γ 線ではなく、装置が簡便な X 線を用いた TL が数多く報告されている。しかし、これまでに

有機マトリクスへの X 線照射を用いた方法は知られていなかったため、本章では、より簡便な TL 観測法として、X 線照射装置を用いた方法を検討した。

ジフェニルメチレンシクロプロパン (4a) を溶解させた MCH 溶液のマトリクスを液体窒素中で調製し、タングステンターゲットから 40 kV, 1 mA で発生させた X 線を 2 時間照射し、昇温したところ、501 nm に三重項励起 *gem*-ジフェニル TMM ($^3\mathbf{5a}^{**}$) の TL ピークが観測された。発光波長等の解析から、過去に行った γ 線照射による TL と同じ現象が起こっていることが明らかとなった。加えて、熱電対による温度変化解析の結果、TL は 110~130 K の間で観測されていることが明らかとなった。MCH の融点は 147 K であるが、それ以下の温度領域でのラジカルイオンの拡散が起こり、TL が観測されていると結論づけた。

また、 $^3\mathbf{5a}^{**}$ の TL は、過去に報告された 1,1-ジフェニルエチルラジカル ($\mathbf{6a}^{\bullet}$) の PL (522 nm) に酷似していた。密度汎関数理論 (DFT) 計算においては、基底状態の $^3\mathbf{5a}^{**}$ はジフェニルメチルラジカル骨格とアリルラジカル骨格が大きく捻れた構造であった。時間依存 (TD)-DFT 計算により、 $^3\mathbf{5a}^{**}$ と $\mathbf{6a}^{\bullet}$ の蛍光に関わる遷移はいずれも SOMO-LUMO 遷移であり、さらに $^3\mathbf{5a}^{**}$ と $\mathbf{6a}^{\bullet}$ では、SOMO と LUMO がよく似ていることから、電子遷移も対応していることが示唆された。以上の立体的および電子的要因から、 $^3\mathbf{5}^{**}$ の蛍光における電子遷移は、共通の励起ジフェニルメチルラジカル骨格で起きていると結論づけた。

第 3 章では、 $^3\mathbf{5}^{**}$ の TL における置換基効果について述べた。第 2 章で述べた $^3\mathbf{5}^{**}$ の TL は、芳香環への置換基の導入によって波長、強度が変化する。本章では、フェニル基のパラ位を H, CH₃, CH₃O, F, Cl, CF₃ でそれぞれ置換した誘導体 (4a-f) を用いて TL 観測を行い、発光波長に対する置換基効果を検討した。また、それぞれの TL 強度にも差が見られたので、それに関する知見を得るため、CR 過程の速度論的考察を行った。

励起ビラジカル $^3\mathbf{5a-f}^{**}$ の TL 波長は、それぞれ 501, 515, 529, 503, 525, 515 nm であった。これらを $^3\mathbf{5a}^{**}$ を基準としたエネルギー (ΔE_{TL}) に換算し、ラジカルに対する置換基定数 s^{\bullet} (Cheng) に対してプロットすると、よい相関を示した。同様に、部分骨格である $\mathbf{6a-f}^{\bullet}$ の PL における置換基効果を評価すると、 $\mathbf{6c}^{\bullet}$ を除外した場合はよい相関を示した。双方のプロットの傾きがほぼ同じであることから、 $^3\mathbf{5}^{**}$ と $\mathbf{6}^{\bullet}$ の発光において、置換基効果が同程度に働くことがわかった。この結果から、第 2 章で示した $^3\mathbf{5}^{**}$ の電子遷移は励起ジフェニルメチルラジカル骨格で起きていることが置換基効果からも支持された。

一方、 $\mathbf{5c}^{**}$ の TL は $\mathbf{5a}^{**}$ のそれに比べ著しく強度が低下した。発光強度は、 $\mathbf{5}^{**}$ の発生量とその蛍光量子収率 (F_F) の積によって決定される。エネルギーダイアグラムから求めた CR 過程の自由エネルギー変化 (ΔG_{CR}) から、Miller の式を用いて算出した速度定数の比から、CR における $\mathbf{5c}^{**}$ の発生率は、 $\mathbf{5a}^{**}$ のそれに比べ 1/400 程度であることが示唆された。

第4章では、一光子または二光子のLFPによって発生する励起TMMビラジカルの発光について述べた。TMMビラジカルはT-T蛍光を示すため有機EL等の発光材料としても有望であるが、その性能を正確に評価するには、室温・溶液中における F_F や蛍光寿命(t_f)の決定が必須である。本章では、ベンゾフェノン骨格を有する新規メチレンシクロプロパン(7)から対応する三重項励起ビラジカル($^3\mathbf{8}^{**}$)を発生させ、その光物理、光化学特性を、二色ダブルLFPにより評価した。

ベンゼン中で7のシングルLFP(355 nm)による過渡吸収スペクトルを測定すると、 $^3\mathbf{8}^{**}$ の吸収が362 nmおよび545 nmに観測された。ビラジカル $^3\mathbf{8}^{**}$ の寿命($t = 6.8 \mu\text{s}$)はダブルLFPにおける第二レーザー照射に十分なものである。興味深いことに、7への355 nmレーザーの1パルス照射によっても、 $^3\mathbf{8}^{**}$ の発光が観測された。励起光強度と発光強度の相関から、7の三重項励起状態($^3\mathbf{7}^*$)を経由した、1パルス時間内での段階的一色二光子過程($^3\mathbf{7}^* \rightarrow ^3\mathbf{8}^{**} \rightarrow ^3\mathbf{8}^{**}$)と、直接励起ビラジカルを与える1光子過程($^3\mathbf{7}^* \rightarrow ^3\mathbf{8}^{**}$)の両方により $^3\mathbf{8}^{**}$ が発生していると結論づけられた。この1光子過程は、「励起状態における結合開裂後に起こる発光」であり、励起状態プロトン移動(ESIPT)や1,2-ジオキセタン等の化学発光に関連する興味深い過程である。

第一レーザー($h\nu^1$, 355 nm)照射の1.9 μs 後における第二レーザー励起($h\nu^2$, 532 nm)という二色ダブルLFPを行うと、 $^3\mathbf{8}^{**}$ の発光が582 nmに観測され、相対法から $F_F = 0.021$ と決定された。寿命 t_f は非常に短く、その決定には至らなかったが、何らかの失活過程の存在が示唆された。

結論では、第1章から第4章の研究によって得られた、アリール置換トリメチレンメタンビラジカルおよび関連中間体の光化学的、光物理的特性の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文には、レーザーフラッシュフォトリシス(LFP)法、マトリクス単離法、そして熱ルミネッセンス(TL)法等を用いて、電子移動およびエネルギー移動反応により発生するトリメチレンメタン(TMM)ビラジカルおよび関連中間体の光化学特性に関する研究結果が述べられている。その結果は、以下の項目に要約できる。

- (1) 第1章では、ジスチリルベンゼンの電子移動反応によって発生するオルトキノジメタン型中間体の研究について述べられている。LFP法を用いて、ラジカルカチオン種から中性種へ変換される逆電子移動過程の観測、解析を行なっている。また、低温マトリクス

へのガンマ線照射後の昇温によって、励起オルトキノジメタンの **TL** 観測にも成功している。

- (2) 第 2 章では、**X** 線照射によって発生する励起三重項 **TMM** ビラジカルの **TL** 観測研究について述べられている。**TL** 観測には、線源の取り扱いや照射施設などの問題があるガンマ線がしばしば用いられるが、この章で確立した簡便な装置を用いた **X** 線照射法は実験室環境での研究に有用であるといえる。加えて、発光スペクトル解析と密度汎関数理論計算により、励起 **TMM** ビラジカルのねじれ型分子構造・分離型電子構造を明らかにしている。
- (3) 第 3 章では、アリール置換 **TMM** ビラジカルの **TL** における置換基効果の研究が述べられている。フェニル基のパラ位を置換した誘導体を用いて **TL** 観測を行った結果、その発光波長の変化は置換基定数 s^* (Cheng) によって定量的に評価できることを明らかにしている。また、**TL** 強度の支配因子のひとつが電荷再結合速度定数であることを明らかにし、誘導体の **TL** 強度における置換基効果を議論している。
- (4) 第 4 章では、ベンゾフェノン部位を有するメチレンシクロプロパンの直接光照射反応による **TMM** ビラジカルの発生が述べられている。三重項経由の開環反応と 2 色 2 光子の **LFP** 法を用いることで、**TMM** ビラジカルの室温・溶液中の蛍光量子収率の決定に初めて成功している。加えて、本章で言及している「励起状態 **C-C** 結合開裂—発光系」は、新たな発光機構として興味深い。

以上の研究成果は、光化学反応における反応性中間体の発生法やその光化学特性に新たな知見を与えるものであり、この分野に対する貢献は十分に大きいといえる。また、申請者が自立して研究活動を行うのに十分な能力と学識を有することを証したものである。