

論文の要約

報告番号	甲 第 1014 号	氏名	村田 龍太郎
学位論文題目	励起三重項状態を経由するジアリールエテン類の新しい環化反応の開拓および時間分解分光法による反応ダイナミクスの解明		
<p>本研究は、ジアリールエテン類の励起三重項状態を経由する閉環反応の素過程の解明を目的としたものである。ジアリールエテン類のフォトクロミック反応は、熱的に安定であり、光による完全な異性体間の機能のスイッチングが達成できるだけでなく、高耐久性を有するので、光メモリーやデバイスなどの工業的な応用に向けて盛んに研究が行われている。ジアリールエテン類の光閉環反応は光励起による電子環状反応で説明されている。無色の開環体に紫外線を照射すると、分子内で閉環反応が進行し有色の開環体が生じる。生成した閉環体に可視光を照射することで、閉環反応が進行し無色の開環体に戻る可逆的な異性化反応を起こす。この反応は、時間分解分光法により詳細に研究が行われている。ジアリールエテン類である、1,2-Bis(2-methylbenzo-3-thienyl)perfluorocyclopentene (BT)は、266 nmのレーザーパルスを照射することにより、450フェムト秒で閉環反応が進行することが明らかとなっている。従って、直接励起においてはBTの励起三重項を生成することができない。つまり、BTの励起三重項状態における物性や、閉環可能性は議論されてこなかった。ジアリールエテン類に錯体や色素を連結させた分子における、閉環反応に対する励起三重項状態の寄与に対する報告があるが、ジアリールエテンのみの反応性を観測しているわけではない。従って、ジアリールエテン類の励起三重項状態を経由する閉環反応に関する知見が欠落しているという問題がある。</p> <p>そこで本研究は、三重項増感剤を用いることで、直接励起では生成しえないBTの励起三重項状態を創製した上で、閉環反応の有無を検討した。同時に、三重項エネルギーの異なる増感剤を用いることで、BTの三重項エネルギーの見積もりを行った。BTが基底状態において吸収を持たない370 nmの励起光を照射したところ、可視領域に閉環体と帰属される吸収帯が観測された。すなわち、増感剤が励起光を吸収した上で生成した三重項状態の励起種から、BTへ三重項エネルギー移動が進行し、それに伴う励起三重項状態を経由するBTの閉環反応が観測されたと考えられる。BTの三重項エネルギーは200 kJ mol⁻¹程度であった。また、このエネルギー移動の効率を時間分解分光法により観測したところ、拡散律速で進行する効率の良いエネルギー移動であることが分かった。閉環量子収率を算出したところ、直接励起の場合(0.35)と比較して同程度の値が得られた(0.34)。</p> <p>一方、ジアリールエテン類の閉環反応は紫外線により誘起されるので、生成した閉環体も紫外線を吸収することによる開環反応も同時に進行し、定常状態においては完全に異性化反応が進行しないという問題がある。これを解決するには、閉環反応に関与する化学種が紫外領域に大きな吸収を持つべきである。つまり、この波長領域に強い吸収帯を持つ増感剤により閉環反応が進行すれば、閉環体への変換効率は向上すると考えられる。また、二分子的なエネルギー移動は、エネルギー受容体の濃度によりエネルギー移動の効率が決まってしまうという問題もある。そこで、分子内エネルギー移動によるBTの閉環反応を想定して、BTと増感剤の連結化合物を考案した。上記の条件を満たす増感剤として、キサントン(Xn)を選択した。時間分解分光法により、連結化合物における増感剤からジアリールエテンへのエネルギーと、それに続く閉環反応のダイナミクスを観測したところ、ナノ秒領域でエネルギー移動が進行していることが分かった。更に、三重項励起種を用いているにも関わらず、溶存酸素による閉環体生成に対してほとんど影響を受けなかった。これは閉環量子収率にも影響を与え、直接励起と比較して高い値が得られた(0.39)。また、紫外領域における開環体のモル吸光係数の向上と閉環体への変換効率の改善も同時に観測され、ジアリールエテン類の閉環反応に対する励起三重項状態の寄与の重要性を示すことができた。</p>			