

平成21年 5月 11日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19550005
 研究課題名（和文）カルボニル化合物の新しい光化学反応；レーザー光分解法による
 ω 解離過程の研究
 研究課題名（英文）Laser Photolysis Studies of ω -Bond Cleavage of Carbonyl Compounds
 in Solution
 研究代表者
 山路 稔 (YAMAJI MINORU)
 群馬大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：20220361

研究成果の概要：ベンゾフェノンおよびクマリンの誘導体を合成し、レーザー光分解法による過渡吸収測定を行い光化学反応中間体を検出し生成量子収率を決定した。また、密度汎関数計算により三重項状態のエネルギー準位を決定した。以上の実験と計算結果より光誘起 ω 解離過程では解離する結合の解離エネルギーの大きさよりも解離の活性化エネルギーの大きさが ω 解離反応性を支配していることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	630,000	2,730,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：励起分子素過程

1. 研究開始当初の背景

光照射により誘起される有機化合物の分解過程の多くは結合のホモリシスであり、その反応機構について生成物分析を中心とした手法で多くの研究者により明らかにされてきた。カルボニル化合物の α -解離(Norrish Type I)や炭素-ヘテロ(C-X)原子間が解裂する β -解離反応は、励起エネルギーがカルボニル基に局在している状態で起き、励起状態のエネルギーより小さな結合エネルギーを有するカルボニル基近くの化学結合が解離する過程である。しかしカルボニル基の α 、および β 位以外の結合部位で光励起による解離反応の報告はほとんど無く、

系統的な研究もほとんどなされていなかった。

我々はカルボニル基から芳香族環を介して遠く離れた化学結合(ω -結合)が溶液中の光照射により解離する過程をベンゾフェノン誘導体で起こることをレーザー光分解法により見だし、その反応機構に関して系統的に研究を行っていた。励起状態で結合解離が起きるためには、励起エネルギーが結合エントロピーよりも大きいことが必須条件であり、励起状態と解離ポテンシャル間の電子構造に関係した相互作用が重要である。以上の条件を満たすときに起こる ω 解離反応の特徴は、①最低励起三重項状態が主な反応

性励起状態である。そのため、生成したラジカル対が再結合しないので、②ラジカル収率が他の解離反応の値より大きい (0.5~1.0)。カルボニル化合物の特徴である速い項間交換のため励起一重項状態の化学反応の例は少ないが、③遊離基によっては内部変換や項間交差の速い過程と競合して高励起励起一重項状態でも ω 解離が起こることである。

2. 研究の目的

本研究ではこの ω 解離の特徴をさらに深く追求し、ベンゾフェノン誘導体以外のカルボニル化合物でも起こることの検証とその反応機構の解明、そして解離する結合および遊離基の探索を目的とする。

3. 研究の方法

解離反応が起きるための条件は励起エネルギーが解離エネルギーよりも大きいことであり、代表的な芳香族カルボニル化合物の誘導体の三重項状態、どの結合が ω 解離反応性を示すかは大変興味深く、またその反応機構を明らかにすることは光化学的に重要である。本研究では解離可能なC-X結合について実験的に探索する。解離性を支配する化学的要因として①結合エネルギーに着目し、その大きさによる解離反応性の選択則について検討する。②有機光化学の視点から、置換位置の効果を検討することは重要である。 ω 解離反応は芳香族カルボニル化合物の芳香環のパラ位で反応が進行する事は既に見いだしたが置換位置 (オルト位およびメタ位) の反応性に与える影響は未だ検討されていない。このため、置換位置が異なる分子の ω 解離過程を検討する。

従来 Type I 反応や芳香族化合物の光誘起 β 解離の反応機構は励起一重項状態で進行するのに対し、 ω 解離反応の一番の特徴は励起エネルギーが再分配された三重項状態で進行することである。しかし、最低または高次の励起一重項状態でも遊離基に依存して解離反応が進行することがこれまでに明らかにされているため、③ ω 解離反応における励起状態のスピン多重度と遊離基やヘテロアトムの種類との関連について検討する。また、励起状態の反応を理論的に解釈するために、④汎密度関数理論(DFT)を用いた化学計算を行い実験結果と比較検討をする。

4. 研究成果

(1) ベンゾフェノン誘導体の光誘起 ω 解離反応性の置換位置依存性

メタブromo、およびメタクロロメチルベンゾフェノン (BMBP および CMBP) の炭素-ハロゲン原子結合の光誘起 ω 解離反応性をレーザー光分解法と DFT 計算を用いて研究した。BMBP と CMBP は光照射によりそれぞれ 0.085 と 0.25 の量子収率で ω 解離することが分かった。アセトンを用いた三重項光増感法により、BMBP の三重項では 0.4 の量子収率で

ω 解離が起こるが、CMBP では ω 解離が起こらない。これはパラブromo、およびパラクロロメチルベンゾフェノンの三重項における ω 解離収率 (それぞれ 0.53 と 0.51) と対照すべき結果である。この4つの化合物の三重項における ω 解離反応性が何に依存しているかを明らかにするために、炭素-ハロゲン原子結合の解離エネルギーと、それぞれの三重項状態エネルギーを、炭素-ハロゲン原子間の距離の関数として DFT 計算を行った。CMBP の場合、解離の活性化エネルギーの大きさの違いにより反応性の違いが説明されることが分かった。一方、BMBP では C-Br 結合に関与する炭素上の σ^* 軌道上のスピン密度が置換位置により異なるため ω 解離性に影響を与えていることが明らかになった。

(2) 4-クマリニルメチル誘導体の光誘起 ω 解離反応

クマリン誘導体は、その特異な励起状態電子構造のため、励起一重項状態の失活過程は効率的な無放射失活により支配されているためか三重項への項間交差収率が極端に小さい分子であることが知られている。用いた 4-クマリニルメチル誘導体 (CM-X) の置換基 X は Br, Cl, OH, OPh, SH, SPh である。これらの誘導体のうち、Br と SPh は量子収率 0.25 で励起一重項にて ω 解離することを見いだした。他の化合物は直接励起では光化学反応を起こさなかった。三重項での光化学反応性を調べるためにベンゾフェノンを用いて三重項光増感を行った。その結果 SH と SPh は 0.65 以上の量子収率で三重項にて ω 解離することを見いだした。また、ハロゲン置換体である Br と Cl 体は光増感剤であるベンゾフェノンの三重項を消光してしまったため、ハロゲン置換のクマリン誘導体の三重項は光増感では生成しなかった。また、クマリンや OH, OPh 体はそれぞれの三重項が効率よく生成することが観測された。炭素-ヘテロ原子間の結合エネルギーを DFT 計算により算出した。通常、励起エネルギーよりも結合エネルギーが小さいことが、励起状態で結合解離反応が起こる条件とされている。クマリン誘導体の場合、三重項で解離が起きたのは炭素-イオウ結合のみであった。一方、OPh 体の場合、炭素-酸素間の結合エネルギーは、炭素-イオウ結合のエネルギーよりも小さいにも関わらず解離反応が三重項では起こらないことを確認している。この現象を理解するために、三重項状態のエネルギーを炭素-ヘテロ原子間の距離の関数として DFT 計算を行い、解離の活性化エネルギーを算出した。その結果、OPh 体の活性化エネルギーは炭素-イオウ結合の解離の活性化エネルギーよりもはるかに大きいことが明らかになった。よって、 ω 解離の反応性を支配する要因は、結合エネルギーが励起状態エネルギーよりも小さい

ことと、活性化エネルギーが十分に小さいことであることが、実験・計算の両面からの結果から結論された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 22 件)

(1) M. Yamaji, K. Nozaki, X. Allonas, S. Nakajima, S. Tero-Kubota and B. Marciniak, Photoinduced bond dissociation of 4-methylcoumarin derivatives in solution studied by laser flash photolysis and DFT calculations, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5815-5822. 査読有

(2) M. Yamaji, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka and T. Majima, α -Bond dissociation of *p*-phenylbenzoyl derivatives in the higher triplet excited state studied by two-color two-laser flash photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 1696-1703. 査読有

(3) M. Yamaji, Photofragmentation of a benzophenone derivative having benzylic C-O bond studied by laser flash photolysis in solution, *Res. Chem. Intermed.*, 2009, **35**, 175-186. 査読有

(4) N. Kawasaki, Y. Kubozono, H. Okamoto, A. Fujiwara and M. Yamaji, Trap states and transport characteristics in picene thin film field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 043310/043311-043313. 査読有

(5) Y. Kaji, R. Mitsuhashi, X. Lee, H. Okamoto, T. Kambe, N. Ikeda, A. Fujiwara, M. Yamaji, K. Omote and Y. Kubozono, High-performance C60 and picene thin film field-effect transistors with conducting polymer electrodes in bottom contact structure, *Org. Electron.*, 2009, **10**, 432-436. 査読有

(6) T. Hirano, Y. Hasumi, K. Ohtsuka, S. Maki, H. Niwa, M. Yamaji and D. Hashizume, Spectroscopic studies of the light-color modulation mechanism of firefly (beetle) bioluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 2385-2396. 査読有

(7) M. Yamaji, T. Tsukada, H. Shizuka and J. Nishimura, Synthesis of a [3.3]biphenylophane, and its photophysical and photochemical properties studied by emission and transient absorption measurements, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **460**, 474-477. 査読有

(8) M. Yamaji and M. Nishio, Photochemical decomposition of amidobiphenyls in highly

excited triplet states studied by stepwise two-color laser photolysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, **193**, 288-293. 査読有

(9) M. Yamaji, X. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka and T. Majima, Photodecomposition profiles of β -bond cleavage of phenylphenacyl derivatives in the higher triplet excited states during stepwise two-color two-laser flash photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 11306-11311. 査読有

(10) M. Yamaji, Stepwise two-color laser photolysis studies of α -cleavage in highly excited triplet states of α -acyl-4-phenylphenols, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2008, **7**, 711-717. 査読有

(11) A. Tsuge, T. Hara, T. Moriguchi and M. Yamaji, Preparation, structure, and spectral properties of cyclophanes consisting of oligothiophene unites, *Chem. Lett.*, 2008, 870-871. 査読有

(12) H. Okamoto, M. Yamaji and K. Satake, Photochemistry of nitrogen-bridged cyclophanes:

2,11-diaza[3₂]anthracenoparacyclophane and 2,11-diaza[3₂]paracyclophane systems, *Syn. Lett.*, 2008, **13**, 1931-1945. 査読有

(13) H. Okamoto, N. Kawasaki, Y. Kaji, Y. Kubozono, A. Fujiwara and M. Yamaji, Air-assisted high-performance field-effect transistor with thinfilms of picene, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 10470-10471. 査読有

(14) T. Itoh and M. Yamaji, 1^1B_u (S_2) and 2^1A_g (S_1) fluorescence and the 2^1A_g state of α, ω -dithienylbutadiene and α, ω -dithienylethylene, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 13413-13418. 査読有

(15) S. Hashimoto and M. Yamaji, Observation of intramolecular singlet and triplet excimers of tethered naphthalene moieties under the geometric constraints imposed by the host framework of zeolites, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 3124-3130. 査読有

(16) K. Goto, R. Omae, M. Yamaji and T. Shinmyozu, J-type aggregation of a simple merocyanine skeleton: Spectral features and structure of 4-amino-6-oxypyrimidine, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2008, **193**, 92-96. 査読有

(17) M. Yamaji, M. Ogasawara, K. Kikuchi, S. Nakajima, S. Tero-Kubota, B. Marciniak and K. Nozaki, Photoinduced ω -bond dissociation of

m-halomethylbenzophenones studied by laser photolysis techniques and DFT calculations. Substituted position effects, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 3268 - 3275. 査読有

(18) M. Yamaji, T. Mikoshiba and S. Masuda, C-Si bond dissociation in highly excited triplet states of phenylbenzylphenylsilanes studied by stepwise two-color laser photolysis in solution, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **438**, 229-233. 査読有

(19) M. Yamaji, A. Kojima and S. Tobita, Stepwise laser photolysis studies of β -bond cleavage in highly excited triplet states of biphenyl derivatives having C-O bonds, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 770-776. 査読有

(20) A. Tsuge, Y. Ikeura, T. Moriguchi and M. Yamaji, Spectral properties and charge-transfer complexes of the cyclophanes having the pyrene moiety, *Chem. Lett.*, 2007, **35**, 1016-1017. 査読有

(21) X. Cai, M. Yamaji, M. Sakamoto, M. Fujitsuka and T. Majima, The C-O bond dissociation of naphthoxymethyl compounds in the higher triplet excited state using two-color two-laser flash photolysis, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **443**, 248-252. 査読有

(22) X. Cai, M. Sakamoto, M. Yamaji, M. Fujitsuka and T. Majima, C-O Bond cleavage of esters with a naphthyl group in the higher triplet excited state during two-color two-laser flash photolysis, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 3143-3149. 査読有

[学会発表] (計4件)

(1) M. Yamaji, Chemical bond cleavage studied by laser flash photolysis and pulse radiolysis, 2008 8th International Conference on Pulse Investigations in Chemistry, Biology and Physics PULS' 2008, 2008年9月8日、Krakow (Poland).

(2) M. Yamaji, Bond cleavage upon photolysis of triplet states, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, 2007年11月24日、Gyeongju (Korea).

(3) 山路 稔、野崎浩一、手老省三、カルボニル化合物の新しい光化学反応(その6); ω 解離反応性の置換位置依存性、光化学討論会、2007年9月27日、松本(長野)。

(4) M. Yamaji, C-X Bond (X = O, Si and N) Dissociation in Highly Excited triplet States of Some Biphenyl derivatives

Studied by Stepwise Two-Color Laser Photolysis, XXIII International Conference on Photochemistry 2007, 2007年8月2日、Cologne (Germany).

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: ピセン化合物の製造方法およびピセン化合物の結晶体

発明者: 岡本 秀毅、久保園 芳博、山路 稔、郷田 慎

権利者: 国立大学法人岡山大学、国立大学法人群馬大学、株式会社ナード研究所

種類: 特許願

番号: 特願 2008-326231

出願年月日: 平成 20 年 12 月 22 日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山路 稔 (YAMAJI MINORU)

群馬大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 20220361

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし