

光触媒反応に対する磁場効果

埼玉大学大学院 理工学研究科 博士前期課程 2年 小林佑輔

酸化チタン薄膜を用いて、メチレンブルー（MB）水溶液の光触媒分解反応に対する磁場効果を検討した。光照射前後の紫外可視吸収スペクトルを測定し、MBの分解量を評価した。その結果、1.5 Tの磁場印加により、MBの光触媒分解がおよそ5%促進したことが分かった。ESI-MS測定により、分解生成物として Azure B、Azure Aの生成を確認した。

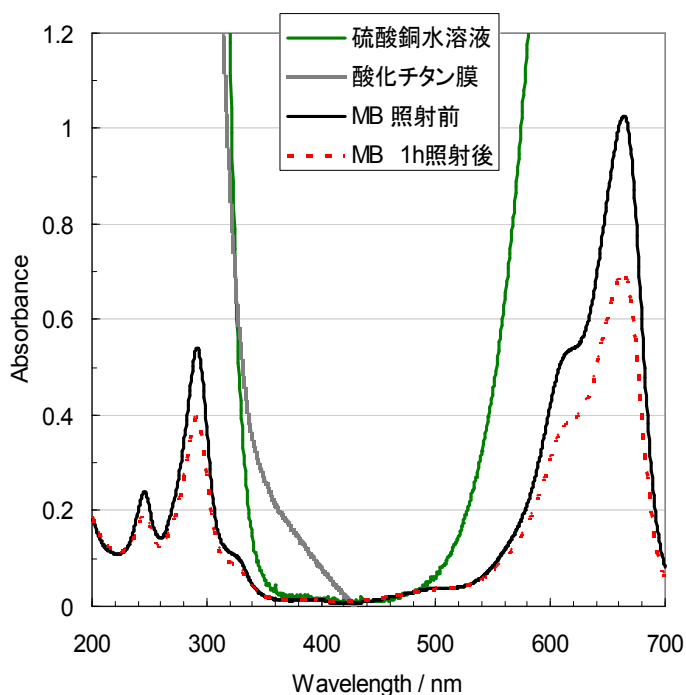
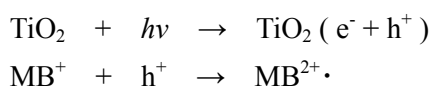


Figure.1 UV-Vis. スペクトル

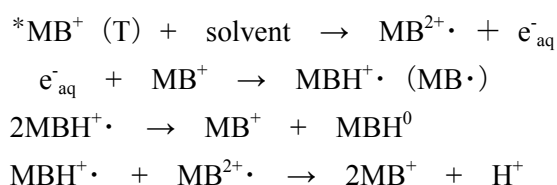
Run	Y (B) / %		
	B = 0 T	B = 1.5 T	R (1.5T)
1	33.15	34.61	1.044
2	31.95	34.22	1.071
3	31.47	33.81	1.074
4	35.73	37.75	1.057
5	33.51	34.66	1.034
6	32.13	33.69	1.049
7	31.63	33.04	1.045
8	31.19	32.94	1.056
9	30.29	30.75	1.015
10	28.28	29.99	1.060
11	27.38	28.65	1.046
Average			1.050
Standard Deviation			0.017

磁場効果のメカニズムについて検討するため、過渡吸収測定を行っている。酸化チタンへの光励起により生成した電子 or 正孔と基質とが反応した過渡種を観測し、磁場印加による変化を観測したいと考えている。

MBの光触媒分解反応においては、正孔 or ヒドロキシルラジカルが活性種として働き酸化分解反応すると考えられている。初期過程においては以下の反応が考えられる。



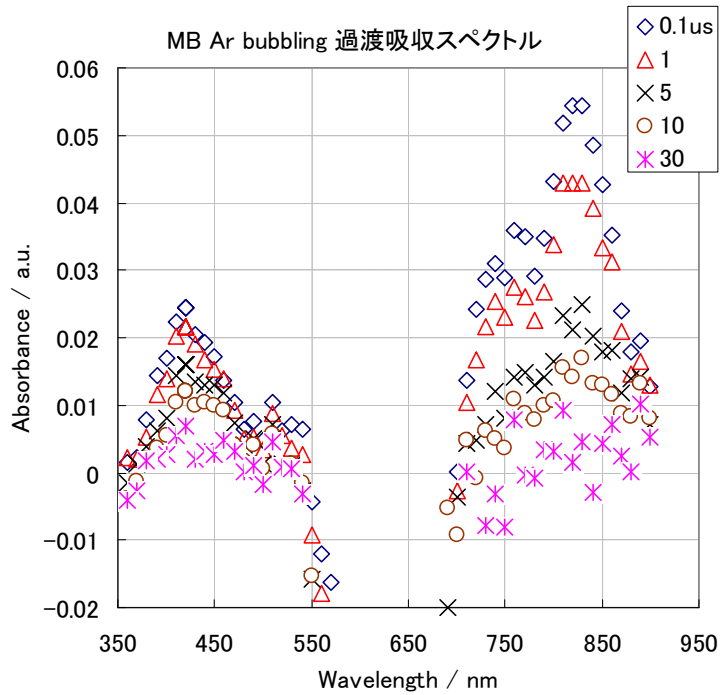
脱気下、MBの直接励起において以下の反応スキームが提案されている。



MB <sup>+</sup> (T)	840 nm
MB <sup>2+</sup> ·	520 nm
MBH <sup>+</sup> ·	880nm

(Kamat, P. V. et al., J. Phys. Chem. 1981, 85, 3864)

## 【結果・考察】



2007/06/21

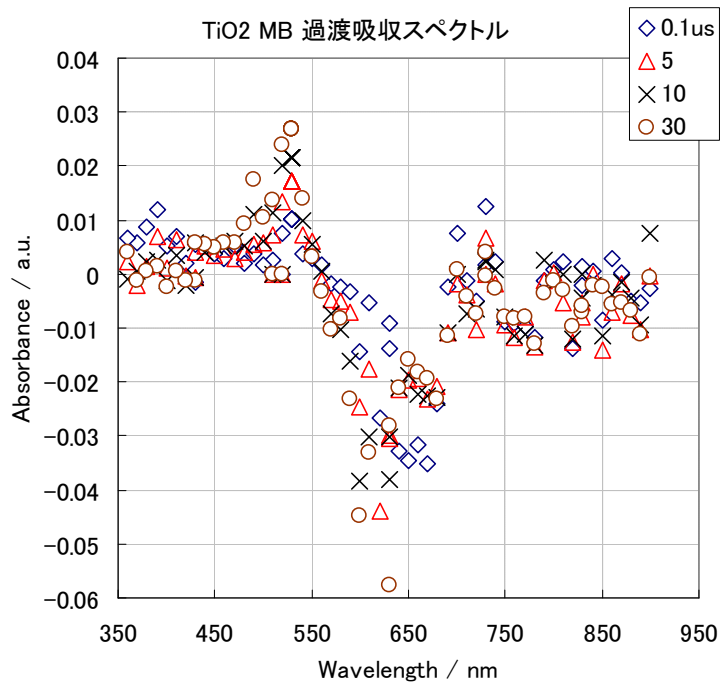
MB 水溶液 :  $1.31 \times 10^{-4}$  M

励起波長 : 355 nm

Abs. = 0.085 (5 mm)

Ar bubbling

420 nm、510 nm、760 nm、830 nm にピークが観測された。



2007/07/03

MB 水溶液 :  $1.08 \times 10^{-5}$  M

TiO<sub>2</sub> 粉末 : 5.08 g / L

励起波長 : 355 nm

脱気なし

390 nm に decay、530nm に rise を観測。

530 nm : MB<sup>2+</sup> · ?

## 【今後】

- 過渡種の帰属。
- 過渡吸収測定に適した TiO<sub>2</sub> コロイド MB 水溶液の条件決定。
- 磁場効果の測定。

メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内での光化学反応に対する磁場効果

理工学研究科 博士前期課程 2年 前山 智明

【序】MCM-41 とは蜂の巣状に規則正しく配列し、大きさが均一な細孔を有すシリカ（メソポーラスシリカ）の一種である。その特異な構造に興味を持たれ、触媒や吸着剤などとして種々の研究が行なわれている。本研究では MCM-41 細孔を、光化学反応の中間体であるラジカル対の拡散を抑制する“カゴ”として用いて、光化学反応に対する磁場効果を検討した。“カゴ効果”により、ラジカル対はスピン変換に要する数マイクロ秒程度の間、近傍に留まることが可能になる。カゴとして一般的には界面活性剤のミセルが用いられているが、そのカゴ効果の大きさは不均一である。これに対して MCM-41 細孔はナノメートルオーダーで均一なため、均一なカゴとしての働きが期待される。よって、磁場効果の研究に適したナノスケールの反応容器ということができる。本研究では、その特異かつ均一の細孔を反応場として、光化学反応に対する磁場効果を検討した。

【実験】MCM-41（細孔径 2.7 nm）を充填したガラスカラム（内径 3 mm）を定常磁場中（0-4 T）に設置し、これに HPLC ポンプを用いてキサントン 1 (XO, 1 mM) およびキサントン 2 (XH<sub>2</sub>, 3 mM) の 2-プロパノール溶液を流しながら、定常光（高圧キセノンランプ）を照射した。反応生成物は内部標準法を用いて HPLC（水/アセトニトリル）で定量した。

【結果と考察】本研究で用いた 1 と 2 の光化学反応は励起カルボニル基による水素引き抜き反応であり、概略を図 1 に示す。光照射により生成した励起一重項 XO (<sup>1</sup>XO\*) は、速やかに項間交差して励起三重項 XO (<sup>3</sup>XO\*) となる。<sup>3</sup>XO\* は XH<sub>2</sub> から水素を引き抜いて三重項ラジカル対 (<sup>3</sup>RP) を生成するが、三重項であるために結合できずに散逸して、散逸生成物（1 と 2 とのカップリング生成物 XOH-XH, 1, 2 それぞれの二量体 XOH-XOH, XH-XH）が生成する。一方、散逸するよりも速くスピン変換が起こり <sup>1</sup>RP となると再結合が可能となり、カゴ生成物（XOH-XH）が生成する。なお、<sup>3</sup>XO\* による水素引き抜きは溶媒である 2-プロパノールからも可能であり、同様の過程を経て XOH-R'OH（カゴ生成物）などが生成する。

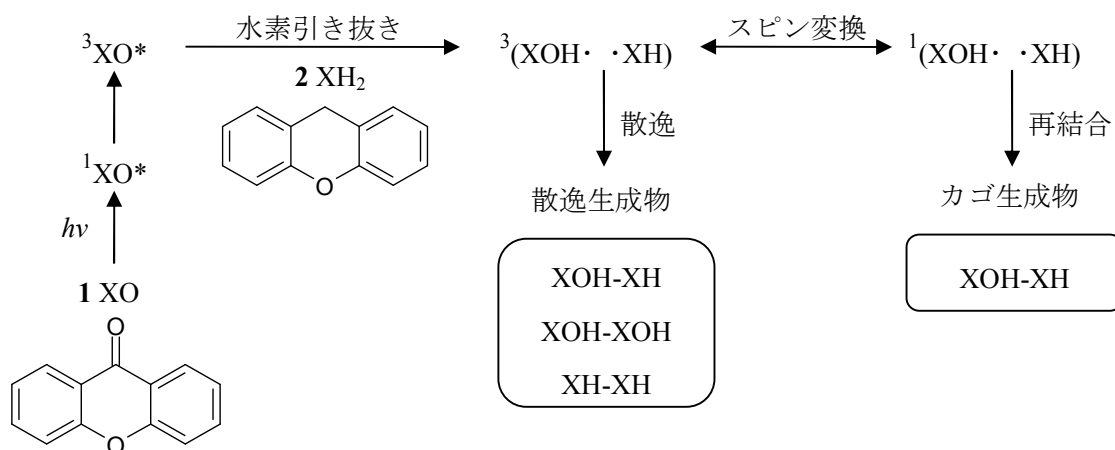


図 1 XO による XH<sub>2</sub> からの水素引き抜き反応の概略

これまでに MCM-41 細孔を用いた、この反応に対する磁場効果について、0.5 T までは岡寄らが、それ以降 1.5 T までは我々が報告している。図 2 に我々が以前報告した、1.5 T 磁場印加時の各生成物に対する磁場効果を示す。散逸生成物 (XOH-XOH および XH-XH) が増加し、カゴ生成物 (XOH-R'OH) が減少していることから、磁場印加により  $^3\text{RP}$  から  $^1\text{RP}$  へのスピン変換が抑制されたといえる。また、図 3 に XOH-XOH の磁場効果の磁場依存性を示す。1.5 T までの電磁石 (●) での実験では、磁場効果が 0.1 T 程度まで急激に増加し、その後も緩やかに増加している。このことから、この磁場効果は緩和機構によるものであるといえる。また、1 T 以降では磁場効果が減少に転じることが示唆された。これは緩和機構による磁場効果の反転としては比較的低磁場である。

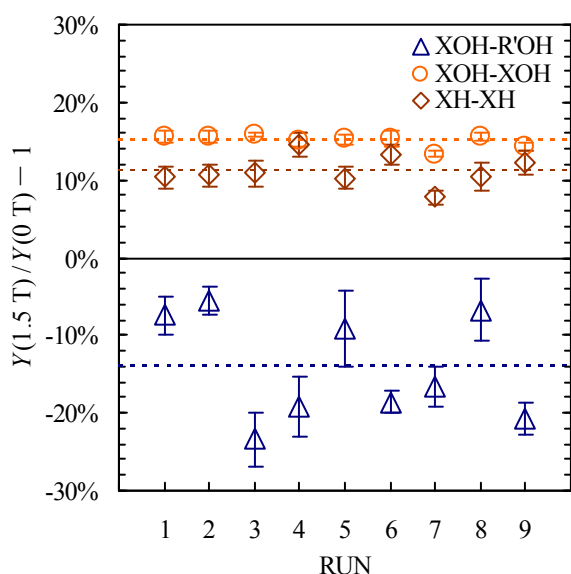


図 2 各生成物の磁場効果 (1.5 T)

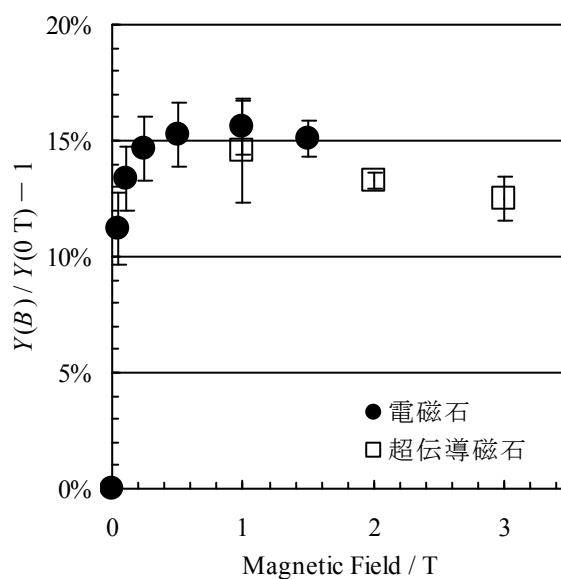


図 3 XOH-XOH の磁場依存性

今回、磁場効果の反転が確かなものであることを確認するために、超伝導磁石を用いてより強磁場での磁場効果を測定した。4 T までの XOH-XOH の磁場依存性を図 3 (□) に示す。1 T での磁場効果の大きさは、電磁石、超伝導磁石のいずれを用いた系においてもほぼ同じであった。より強い磁場での測定結果から、磁場効果は減少する傾向があることが支持された。

比較的低磁場での磁場効果の反転の原因は、MCM-41 細孔によってラジカルの回転が制限されるために  $g$  値の異方性による緩和が促進したためと考えられる。よって、今後は現在より小さい細孔径 (1.7 nm) の MCM-41 を用いて、4 T までの磁場効果を測定する予定である。

この他、以下について報告する。

- 装置の磁場効果 (4 T 超伝導磁石)
- 上記と関連して、均一系溶液のセルでの磁場効果
- カラムクロマト用シリカゲルを用いた際の磁場効果

## ZnTPP-Chloranil 系においてナノ秒過渡吸収法で観測される磁場効果

矢後 友暁

[序] ラジカル対系において観測される磁場効果は、ラジカル対の散逸速度、再結合速度に依存する。ラジカル対の散逸速度は用いる溶媒の粘度を変えることにより制御することが可能であり、これまで磁場効果の溶媒粘度依存性などが研究されてきた。本研究においては、磁場効果の再結合速度依存性をナノ秒過渡吸収測定により明らかにすることを目的とした。

磁場効果の研究に広く用いられている光誘起水素引き抜き反応においては、再結合速度を制御することが困難である。一方、電子移動反応系においては、反応速度は Marcus 理論によって記述され、電子受容体、供与体の酸化還元電位を変化させることにより電子移動反応速度を制御することが可能である。若狭研究室においては、Zinc tetraphenylporphyrin (ZnTPP)-methylanthraquinone (MNQ) 系において磁場効果の研究がすでに行われている。今回は、ZnTPP-MNQ より遅い電荷再結合速度をもつ ZnTPP-Chloranil (CA) 系において、ナノ秒過渡吸収測定により磁場効果を観測した。得られた結果について、数値解析を行い検討した。

[実験] ZnTPP ( $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) および CA ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) を含んだ 2-PrOH/Cyclohexanol 混合溶媒 ( $v/v=1:3$ ,  $\eta=16 \text{ cp}$ ) を試料として用いた。測定には、角セルを用いフローは行わなかった。測定直前に Ar バブリングを 30 分程度行った。励起光には、Nd<sup>3+</sup>:YAG レーザの第二高調波 (532 nm) を用いた。この反応系においては、ZnTPP 励起三重項状態からの光誘起電子移動反応によって ZnTPP カチオンラジカルおよび CA アニオンラジカルが生成する。CA アニオンラジカルの過渡吸収信号を 450 nm のプローブ光により観測し、CA アニオンラジカルの散逸ラジカル収量に対する磁場効果を得た。10 回積算の測定を 4 セット行い、平均の値を用いた。

[結果と考察] 図 1 に観測された CA アニオンラジカル収量に対する磁場効果を示す。磁場効果の算出には、レーザー励起後 5  $\mu\text{sec}$  後の過渡吸収信号を用いた。

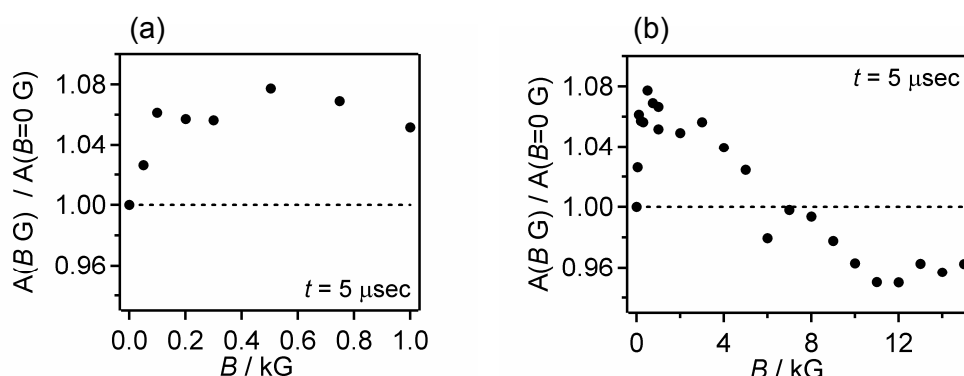


Figure 1: Magnetic field dependence of the yield of the escaped CA anion radical observed at the delay time 5  $\mu\text{sec}$  in 2-PrOH/cyclohexanol ( $v/v = 1:3$ ). (1) Magnetic field from 0 G to 1 kG. (b) Magnetic field from 0 G to 15 kG.

観測された磁場効果の機構を検討するために、統計リュービル方程式 (SLE) を用いたシミュレーションを行った。SLE 解析においては、超微細相互作用 (HFC) 定数の異方性、および  $g$  値の異方性による緩和は考慮しなかった。二つのラジカルの  $g$  値は、報告されている値を用いた。(ZnTPP<sup>+</sup>: 2.0025, CA<sup>-</sup>: 2.0057) 他のパラメータに対してはそれぞれ妥当な値を用いた。図 2 に SLE 計算および実験から得られる磁場効果を示す。SLE 計算から、得られた磁場効果は定性的に以下のように説明される。

(1) 低磁場領域 (< 1 kG) での磁場効果

おもに HFC 機構による磁場効果によって説明される。しかし、SLE 計算から磁場効果の立ち上がりは再現できなかった。

(2) 高磁場領域 (> 1 kG) での磁場効果

おもに、 $\Delta g$  機構による磁場効果によって説明される。しかし、SLE 計算から磁場 8 kG 以上での挙動は再現できなかった。

実験と計算の不一致の詳細は不明であり、今後の課題である。

低磁場領域で得られた磁場効果の最大値は、1.10 程度であった。ZnTPP-MNQ においては、ほぼ同様の実験条件において、1.20-1.30 程度の磁場効果が得られている。この相違は、二つの系の電荷再結合反応速度の違いにより説明することができる。したがって、電荷再結合速度は磁場効果の値に大きな影響を与えることが示唆された。ただし、CA は重原子を含んでいるため、重原子の効果についても検討する必要性があり、今後行う予定である。

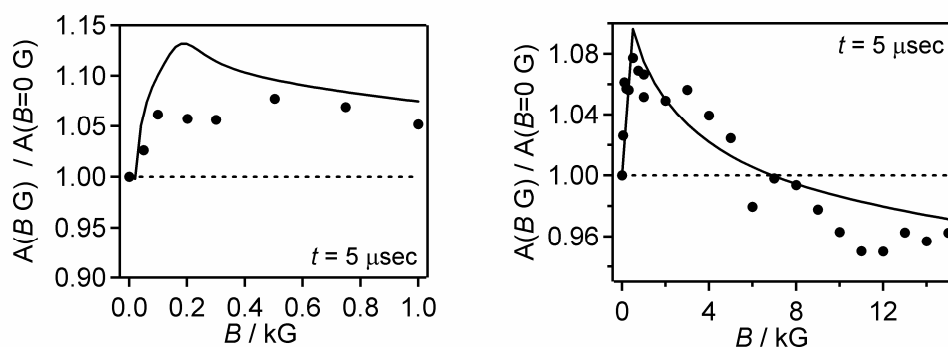


Figure 2: Magnetic field dependence of the yield of the escaped CA anion radical calculated from the SLE analysis (solid lines). Experimental data are also indicated. (1) Magnetic field from 0 G to 1 kG. (2) Magnetic field from 0 G to 15 kG.

## 高粘性アルコール溶媒中での磁場およびマイクロ波による光反応制御

早瀬裕子

## 【序論】

ミセルや高粘性の溶媒条件下においてラジカル対を経由する反応では、外部磁場の印加によりラジカル対の拡散が抑制され、生成物の収量に変化が生じる。これはラジカル対機構による磁場効果で説明されるものである。また、三重項ラジカル対からの反応では、ゼーマン分裂に相当するエネルギーのマイクロ波を照射することで、三重項状態間でのスピン変換を選択的に制御することが出来る。

そこで、高粘性溶媒中でのベンゾフェノンの光反応に対してマイクロ波を作用させるため、ESR の装置を用いて磁場効果を観測することを目的に実験を行った。

## 【実験・1】

高粘性溶媒を用いた磁場効果の確認を行った

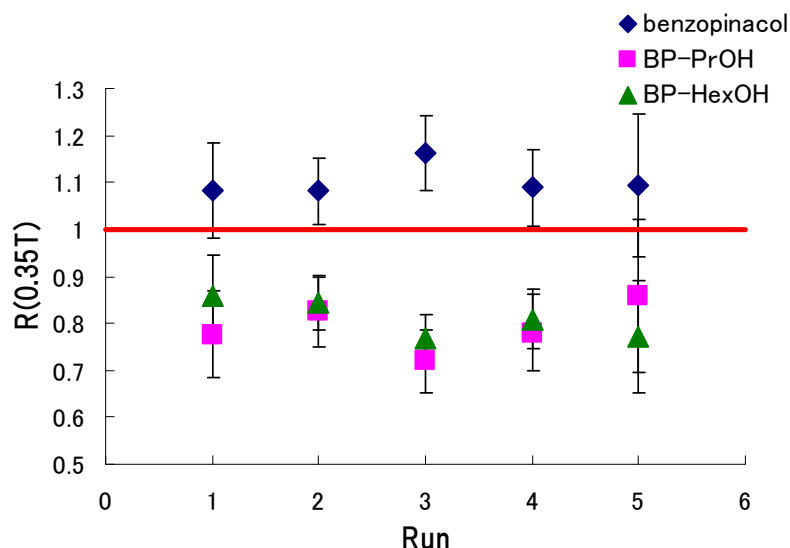
2-プロパノール(2.04 cP)とシクロヘキサノール(41.07 cP)を混合することで粘度を調製した混合溶媒に溶解(10 mM)し、石英セルに脱気封入後、磁場をかけつつ Xe ランプとカットフィルターを用いて 350nm 以上の光を照射した。光反応後、反応溶液に内部標準としてピフェニルを加え、高速液体クロマトグラフィー(逆相系, 移動相:アセトニトリル/水)によって定量した。

## 【結果と考察】

光照射により、ベンズピナコール、ベンゾフェノンケチルラジカルと 2-ヒドロキシプロピルラジカルとのカップリング生成物(BPH-PrOH)、ヒドロキシシクロヘキシルラジカルとのカップリング生成物(BPH-HexOH)が生成した。

右図に 0.35T の磁場をかけたときの各生成物の相対収量の変化を示す。

磁場をかけることにより散逸生成物であるベンズピナコールの相対収量が増加し、再結合生成物である各カップリング生成物の相対収量が減少したことから、磁場効果が確認された。



## 【実験・2】

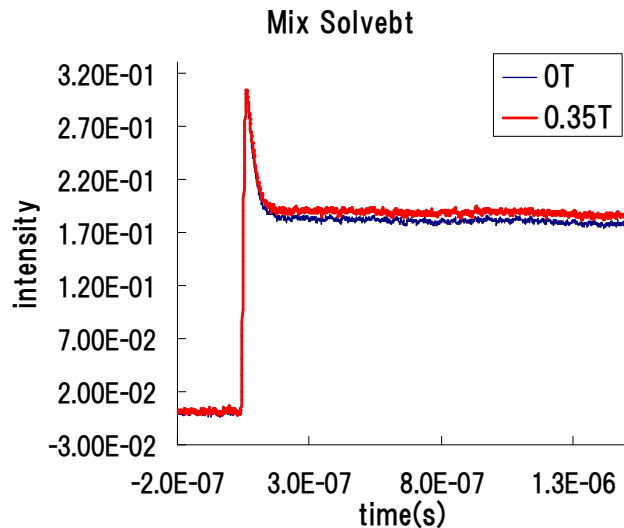
過渡吸収法による磁場効果の確認

ベンゾフェノン濃度 25mM に調製した溶液を Flow(ポンプ設定;ポジション 2 200rpm)させながら Nd:YAG レーザー (第 3 高調波)を励起光源とし、過渡吸収法による磁場効果測定を行った(検出波長 525nm)

### 【結果と考察】

右図に 0.35T の磁場をかけたときと 0T の磁場をかけたときの時間変化を示す。計算から約 3%の磁場効果が確認された。

この結果から、過渡吸収・レーザー励起でも磁場効果が現れるということを確認した。



### 【実験・3】

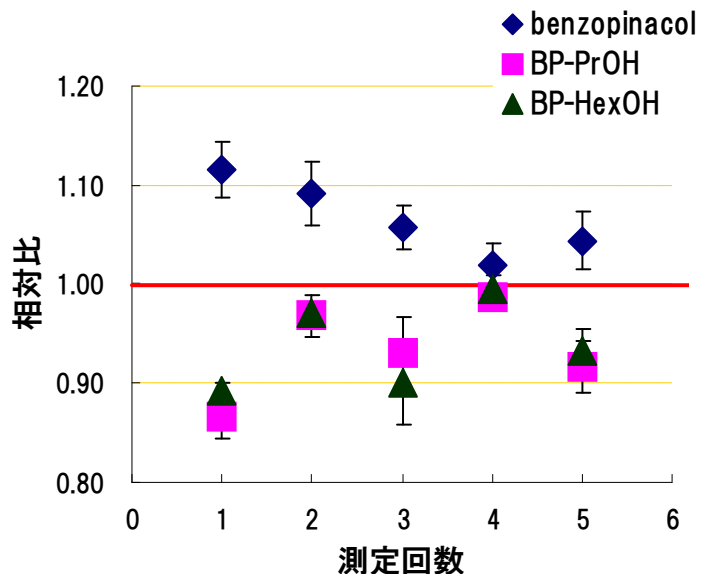
ESR マグネットと Nd:YAG レーザーを用いた磁場効果測定

調製した溶液を Flow(流速 0.5ml/min)させながら ESR のキャビティ内を通し, Nd:YAG レーザー(第 3 高調波)を用いて光反応, 磁場効果測定を行った。

### 【結果と考察】

右図に 0.35T の磁場をかけたときの, 各生成物の磁場効果を示す。

相対比にばらつきがあるが, 磁場効果が確認できる。この結果より, レーザー励起でも生成物の磁場効果が観測できるということが確認された。



### 【今後の予定】

ESR 装置を用いた磁場効果測定はまだこの条件で 1 度しか磁場効果を確認していないため, すぐに確認実験を行いたい。また, 何度かデータを取って磁場効果の効率をなるべく一定値に近づけていきたい。

マイクロ波を作用させ, 磁場効果の変化を観測したい。



## 化学反応の磁場効果測定によるイオン液体構造の検討

### 1. 高粘性溶媒中でのベンゾフェノンの水素引抜反応

試料: ベンゾフェノン (BP), 及びチオフェノール (PhSH) の濃度は, それぞれ,  $2.0 \times 10^{-2}$  M,  $1.2 \times 10^{-1}$  M, とした。低粘性溶媒には, メタノール, エタノール, 2-プロパノール, 及び 2-メチル-1-プロパノールを用いた。また, 高粘性溶媒は 2-メチル-1-プロパノールとシクロヘキサノールを任意の割合で混合して用いた。

#### 1) BP + アルコール系溶液

本溶液は光励起により, BP のアルコール系溶媒からの水素引き抜き反応により BP ケチルラジカルとアルコール由来のラジカル対を生成する。本反応のラジカル対再結合過程への磁場効果測定を, 粘性:  $\eta = 45$  mPa·s の 2-メチル-1-プロパノール (*i*-BuOH), シクロヘキサノール (*c*-HexOH) 1:50 混合溶媒中, 1.6 T の磁場下で行った。その結果, ラジカル消失過程には磁場効果が観測され, ゼロ磁場との相対散逸ラジカル収量  $R(B)$  は約 5 % 増加した。一方で比較的粘性の低い 2-プロパノール ( $\eta = 2.04$  mPa·s) 中では  $R(B)$  の変化は見られなかった。(Figure 1 緑の点)

これは, 高粘性溶媒下ではラジカル対の拡散が抑えられ相対的に再結合確率が向上したため, HFCM による磁場効果が観測可能になったと考えられる。拡散速度に対する粘性の影響は, 粘度が低いほど顕著である。10 cP 以上の粘性下で磁場効果が飽和してくるように見えるはそのためと言える。

#### 2) BP-PhSH + アルコール系溶液

1) の溶液に PhSH を添加すると, BP は PhSH から効率的に水素引き抜き反応を起こし, BP ケチルラジカルとフェニルチルラジカルのラジカル対を生成する。本反応を 2-メチル-1-プロパノール ( $\eta = 3.33$  mPa·s) 中に行うと, ラジカル対再結合過程には磁場効果が観測されることが知られ,  $\Delta gM$  で説明される。本反応で磁場効果の  $R(B)$  を再検討したところ, 1.6 T 中では  $R(B)$  が約 7 % 減少した。この磁場効果は式(1)のように粘性に依存して大きくなる ( $R(B)$ が減少する) とされていた。(式(1)の詳細は省略)

$$R(B) = 1 - p(B)\Lambda \frac{\frac{\sqrt{qB}}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{qB}) \right\}}{1 + \frac{\sqrt{qB}}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \ln(1 + \sqrt{qB}) \right\}} \quad (1)$$

しかし,  $\eta = 5$  mPa·s で磁場効果は逆転して小さくなり始め,  $\eta = 40$  mPa·s では磁場効果は消失した。(Figure 1 青の点)

溶媒の粘性によりラジカル対の拡散が抑制されると, 遠隔ラジカル対の形成以前に硫黄原子による重原子効果で S-T 間の混合が起こり, 三重項遠隔ラジカル対の生成効率が下がったと考える。1) のアルコールからの水素引抜反応で, 高粘性側で飽和が起こらないのは, 近接ラジカル対の時点で S-T 間の混合が起こらないためと考える。(この件は  $1/T_1$ , 及び  $1/T_2$  から説明できると考えている。)

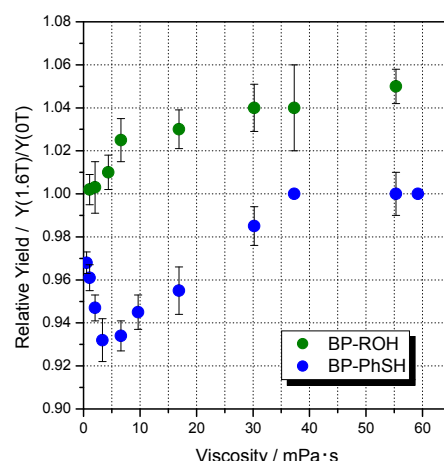


Figure 1, Viscosity dependent of  $R(1.6T)$  In homogeneous alcohol solvents

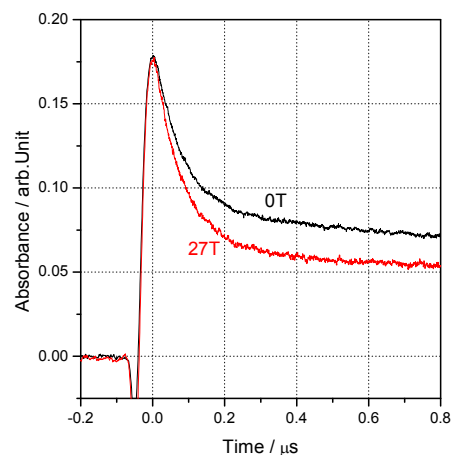


Figure 2,  $A(t)$  curves observed in ionic liquid at 380 nm

## 2. イオン液体中でのベンゾフェノンの水素引抜反応

試料: ベンゾフェノン (BP), 及びチオフェノール (PhSH) の濃度は、それぞれ、 $2.0 \times 10^{-2}$  M,  $1.2 \times 10^{-1}$  M, とした。溶媒には、TMPA TFSI, P13 TFSI, PP13 TFSI, 及び emim BF<sub>4</sub> を用いた。

Figure 2 には TMPA TFSI 中での 0 T, 及び 28 T 磁場印加時の吸光度の時間変化 ( $A(t)$ ) を示す。 $A(t)$  曲線は 2 成分に大別でき、早い成分は水素引き抜きにより生成したラジカル対の再結合によるもの、遅い成分は散逸ラジカルの減衰と帰属した。Figure 3 に  $R(B)$  の磁場依存性を示す。2 T までの比較的低磁場においてラジカル対の再結合は大きく促進し、その後は飽和した。これはベンゾフェノンケチルラジカルとフェニルチイルラジカルの  $g$  値の差に起因する  $\Delta g$  機構 ( $\Delta gM$ ) で説明できる。さらに高い磁場では、13 T 程度まで再結合速度は一定値で推移し、その後再び 28 T まで徐々に増加した。これは  $\delta g$  によるスピン緩和が磁場により促進した (RM) ためと考える。なお、今回の様に MFE の変化が二段階に観測されたのは初めてである。

本反応は低粘性アルコール系溶媒中で  $\Delta gM$  の観測が知られる。しかし、イオン液体 (TMPA TFSI) は 296K において  $\eta = 72.6$  mPa·s とかなりの高粘度である。前述のように *i*-BuOH, *c*-HexOH 1:50 高粘性均一溶媒中 ( $\eta = 45$  mPa·s) では本反応の磁場効果は観測されず、それより高粘性の溶媒中で磁場効果が観測されたことになる。(Figure 4 参照)

ラジカル間距離がおおよそ 5 Å 離れると、 $J = 0$  が成立する。イオン液体中ではこれ以上の微小空間 (ケージ) が存在し、見かけの粘性より相当低いとすれば、遠隔ラジカル対形成は可能となり、 $\Delta gM$  による磁場効果の出現を説明できる。

他のグループの報告では、分子の回転拡散速度、及び (巨視的に見た) 並進拡散速度は、均一溶媒と類似するとされる。従って遠隔ラジカル対ができた後のラジカルの挙動は、基本的にイオン液体の粘性に依存すると考える。これにより  $\Delta gM$  による  $R(1.6T)$  が粘性と共に増加することや、 $\delta g$  による RM が観測されたことが説明できる。

並進拡散速度について、イオン液体、及び均一系溶媒とも Stokes-Einstein の式が成立するとする。この時、粘性にかかわらずイオン液体内に遠隔ラジカル対が生成する空間が確実に存在すれば、磁場効果は Figure 4 に示す式(1) から得られた点線に従い粘性と共に増加すると予想できる。しかし、実際は粘性増加と共に式(1) から徐々にズレた。

Figure 5 には、BP の T-T 吸収の寿命 (630 nm) の温度変化を示す。温度低下に伴う粘性の向上により、T-T 吸収は顕著に長寿命化した。これは、ミクロの粘性がマクロ的な粘性に影響されることを意味し、高粘性下ではラジカル対形成が起こりにくくなることを示唆するものと考えられる。即ち、拡散の抑制されるため、高粘性均一系溶媒と同様の現象が現れ始めたものと予想する。

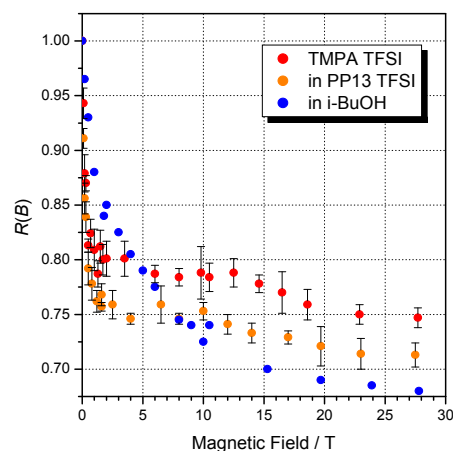


Figure 3. Magnetic field dependence of the yield of escaped BPH• ( $R(B)$ ) observed at 380 nm.

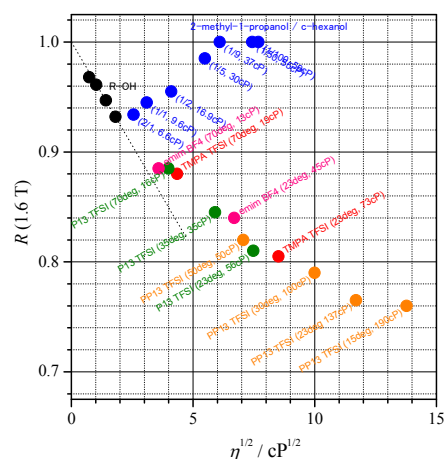


Figure 4. Viscosity dependent of  $R(1.6T)$  in several solvents (Black and blue points: homogeneous solvents Another collar points: ionic liquids)

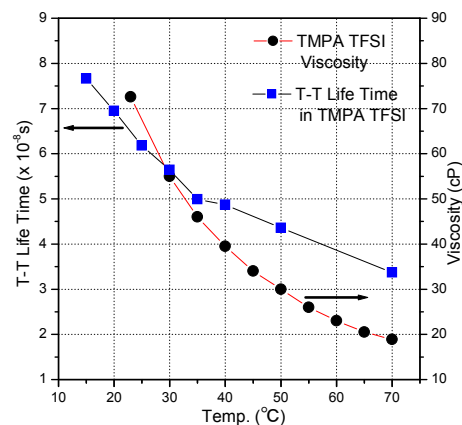


Figure 5. Temperature dependence of viscosity of TMPA TFSI and lifetimes of the triplet BP (630 nm).

## 均一溶液中における光誘起電子移動反応に対する磁場効果

これまで、Zinc(II)tetraphenylporphyrin (ZnTPP)を電子供与体として、ZnTPP 励起三重項状態から 2-methyl-1,4-naphthoquinone (2MNQ)への光誘起電子移動反応に対する磁場効果を研究してきた。バルク溶液中での磁場効果が観測され、磁場依存性は下図のとおりであることがわかっていった。観測された磁場効果は主に緩和機構によるものとして理解できる。一方で、均一溶液中では拡散が速く、緩和機構による磁場効果は観測され得ないという指摘があった。そこで、2MNQ と ZnTPP をメチレン鎖により連結した化合物を合成し、連結していない ZnTPP/2MNQ 系と同一条件下において過渡吸収を測定し、磁場効果を検討した。

合成した化合物について、cyclohexanol/2-propanol (3/1(v/v),  $\eta = 1.6 \times 10^{-3}$  Pa s) 混合溶媒中において過渡吸収を測定した。450 nm における過渡吸収の時間変化を図 1 に示す。450 nm では、ポルフィリン部位の T-T 吸収と 2MNQ 部位のアニオン吸収が観測される。図 1 に示すように磁場の印加により  $A(t)$  曲線は変化し、450 nm における吸光度が増大した。これは、ZnTPP/2MNQ 系と同様に 2MNQ アニオン部位によるもので、磁場により逆電子移動が抑制された結果と考えられる。ポルフィリン部位の T-T 吸収を分離できないため、どの程度逆電子移動が抑制されたのかという定量的な議論できないが、磁場効果が大きく観測される 1  $\mu$ s 付近において相対強度比  $R(B)$  を  $R(B) = A(B = B \text{ T}) / A(B = 0 \text{ T})$  と定義して、 $R(B)$  に対する磁場依存性を検討した。磁場依存性を図 2 に示す。

当日は化合物に対する磁場効果について報告する。

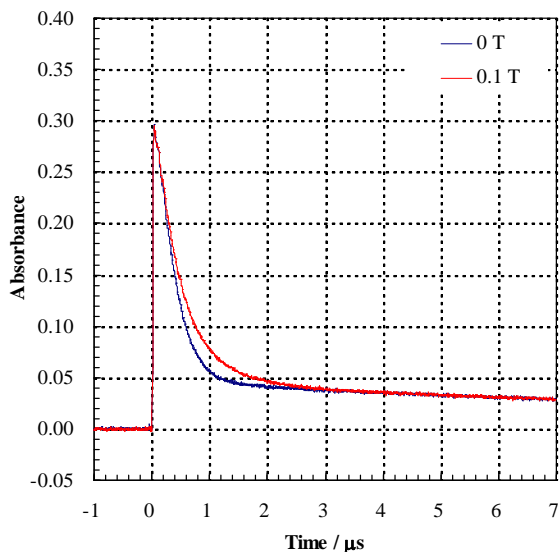


図 1 450 nm における過渡吸収の時間変化  
青線: 零磁場, 赤線: 0.1 T の磁場下.

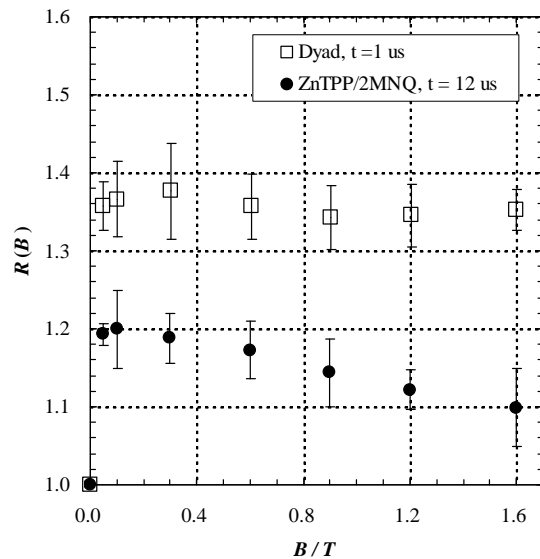


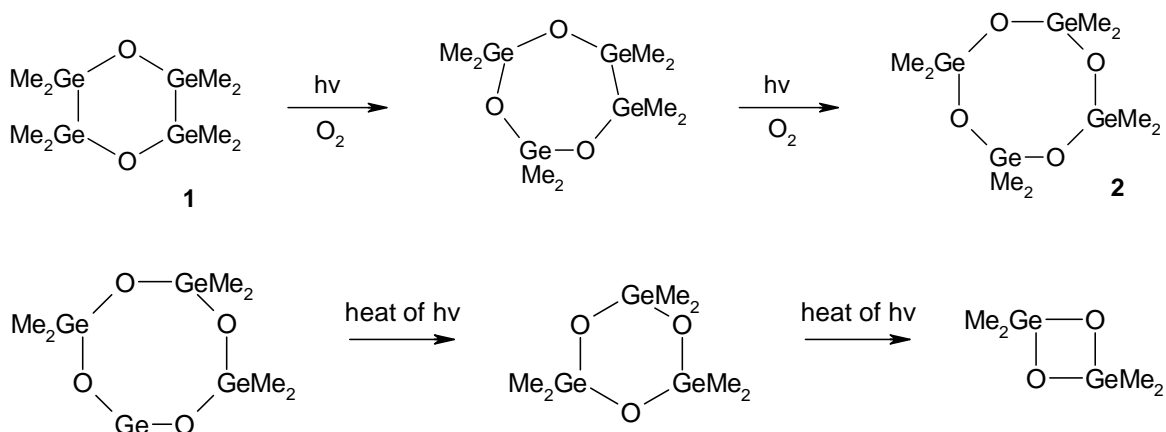
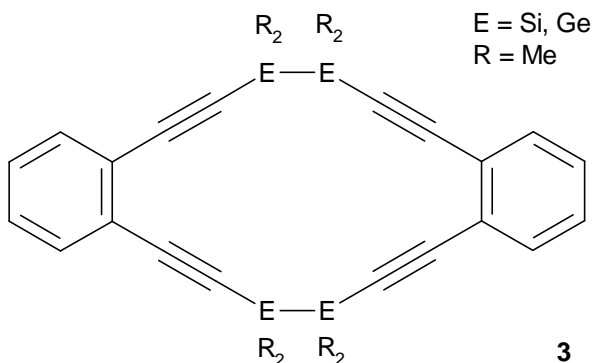
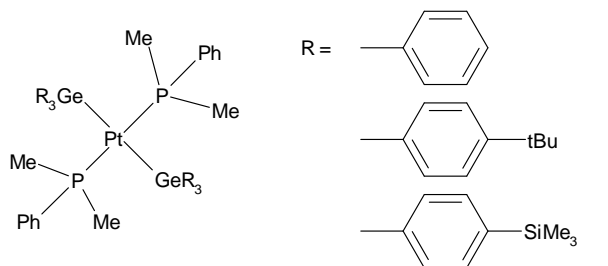
図 2 磁場効果の磁場依存性  
□: ZnTPP/2MNQ 系, ●: 化合物 1

## 持田研究室との共同研究に関して

最近、学習院大学、持田研究室と共同研究を行っている。持田研究室では 14 族元素を含む化合物、特にゲルマニウムを含む化合物に焦点をあて、これらの化合物の反応性(熱反応、光反応)に対して研究を行っている。私は過渡吸収法により光反応中間体の直接観測と、中間体の反応ダイナミクスの解析を分担している。

以下、紹介程度に扱っている化合物の幾つかを、また、既に実験の終わったもののうち、含ゲルマニウム白金錯体に関する結果に関して簡単に報告する。

持田研究室で合成された、以下のような化合物が研究対象である。



## ラジカル対機構による磁場効果に対する常磁性イオンの効果

【序】 ラジカル対を経由する反応では、超微細相互作用 (HFC)、スピン緩和、ラジカル対内の個々のラジカルの  $g$  値の差 ( $\Delta g$ ) に起因するラジカル対のスピン多重度変化の速度が、外部磁場の影響を受けるために磁場効果が観測される。このような反応場に常磁性イオンが存在する場合、常磁性イオンが作り出す局所的な磁場によってもラジカル対のスピン多重度変化の速度は影響を受ける。よって、常磁性イオンによるスピン多重度変化と既知の磁場効果によるスピン多重度変化は競合すると考えられる。本研究では、反応場としてベンゾフェノンの SDS ミセル分子からの水素引き抜き反応を、常磁性イオン種としてガドリニウムイオンを用いてラジカル対機構による磁場効果に対する常磁性イオンの効果を検討した。

【実験】 ベンゾフェノン (0.15 mM, 0.4 mM) の SDS (80 mM, 160 mM) ミセル水溶液に塩化ガドリニウム (0-0.5 mM) を添加し、ナノ秒過渡吸収測定を行った。試料溶液は、測定前及び測定中  $N_2$  置換を行い測定に際しては溶液をフローさせた。励起光源は Nd:YAG レーザーの第4高調波(266 nm)を用い、545 nm でベンゾフェノンケチルラジカルの時間変化を観測することにより磁場効果を測定した。

## 【結果・考察】

## (1) 常磁性イオンのラジカル対 (RP) に対する作用の仕方

図1に反応場に存在するガドリニウムイオン濃度に対する  $R(B)$  の依存性を、図2に SDS ミセルへのガドリニウムイオンの吸着比に対する  $R(B)$  の依存性を示す。

1.6 T 磁場印加の結果から、磁場効果 (1.6 T 下では緩和機構が支配的な磁場効果) に対する常磁性イオンの効果は、SDS ミセルに対するガドリニウムイオンの吸着比に対して依存性を持ち、ガドリニウムイオンは吸着したミセル内の RP のスピン緩和のみを引き起こすと考えられる。

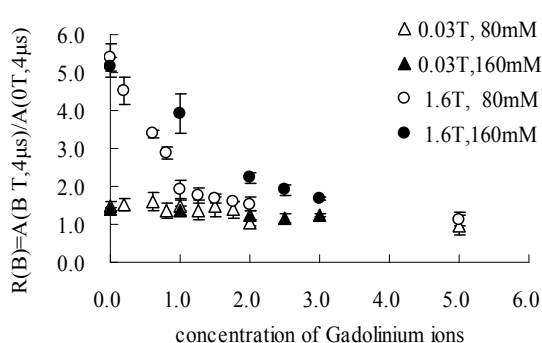


図1. 散逸ラジカル相対収量  $R(B)$  のガドリニウムイオンに対する濃度依存性

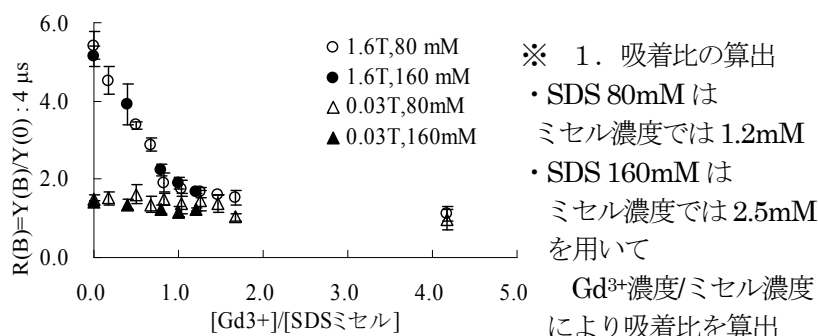


図2.  $R(B)$  の SDS ミセルに対するガドリニウムイオンの吸着比<sup>\*1</sup>依存性

※ 1. 吸着比の算出  
 ・ SDS 80 mM は  
 ミセル濃度では 1.2 mM  
 ・ SDS 160 mM は  
 ミセル濃度では 2.5 mM  
 を用いて  
 $Gd^{3+}$ 濃度/ミセル濃度  
 により吸着比を算出

(2) 低磁場 ( $B < 3T$ ) 領域での磁場効果に対する常磁性イオンの効果

図2から

(a)  $B=0.03T$  下ではガドリニウムイオンは磁場効果に作用しない

(b)  $B=1.6T$  下ではガドリニウムイオンは磁場効果を消失させ、吸着比1を境にその消失作用の大きさは異なると考えられる。

図4にミセル内のラジカルの各挙動の速度を示す。HFC機構が支配的な外部磁場領域 (図4.1) では三重項の3つの全ての副準位と一重項間は等方的 HFC により S-T 混合状態にあり、等方的 HFC によるスピン多重度変化の速度 ( $K_{ST}$ ) がガドリニウムイオンによるスピン多重度変化の速度 ( $K[Q]$ ) よりも大きいため、三重項状態からのラジカルの散逸量はガドリニウムイオンの影響を受けない。その結果、(a)のような結果が得られたのではないかと考えている。

次に、双極子-双極子相互作用 (d-d) 及び超微細相互作用の異方性 ( $\delta$  HFC) を起因とする緩和機構が支配的な領域 (図4.2: BP/SDS の系では  $0.1T < B < 3T$  がこの領域とされる[1]) では、ラジカルの挙動の各速度の間には式②

のような関係が成り立つ。RP がガドリニウムイオンのスピン緩和作用を受けない場合は、 $T_{\pm}$ からのS-T変換を経由したRPの再結合過程が抑制され、一方、RPがガドリニウムイオンによるスピン緩和作用を受ける場合は、 $T_{\pm}$ からのRPの再結合が起こる。よって、三重項状態からのラジカルの散逸量はガドリニウムイオンの影響を受け、(b)のような結果が得られたのではないかと考えている。

また、 $B=1.6T$ 下で吸着比1を境に $R(B)$ の変化の様子が大きく変化することについては、ガドリニウムイオンによるRPのスピン緩和作用の大きさが大きいいため、ガドリニウムイオン1つだけでRPのスピン多重度変化を十分に引き起こしているためではないかと考えている。この考察については、ガドリニウムよりもスピン緩和作用の小さなランタノイドイオン—例えば、 $Sm^{3+}, Ho^{3+}$ など—を用い、同様の実験を行えば確認できると考えている。

### (3) 高磁場 ( $B > 3T$ ) 領域での磁場効果に対する常磁性イオンの効果

図3に磁場依存性を示す。結果から、反応場にガドリニウムイオンが存在しない場合、 $B > 3T$ の領域では $R(B)$ は外部磁場の増加に伴い緩やかに減少し、磁場依存性を示す。この結果は[2]の報告と一致し、 $3T$ 以降の $R(B)$ の緩やかな減少は、 $g$ 値の異方性による緩和によるものとされている。

一方、反応場にガドリニウムイオンが存在する場合、 $R(B)$ は $B > 3T$ 以降の領域で一定値を示し磁場依存性を示さない。これは、 $3T$ 以上の全磁場領域においてガドリニウムイオンによるRPのスピン緩和速度  $K[Q]$  が  $g$  値の異方性によるスピン緩和速度  $K_{\delta g}$  をはるかに上回っているため、三重項状態からのラジカルの散逸量が磁場依存性を示さないためとされている。

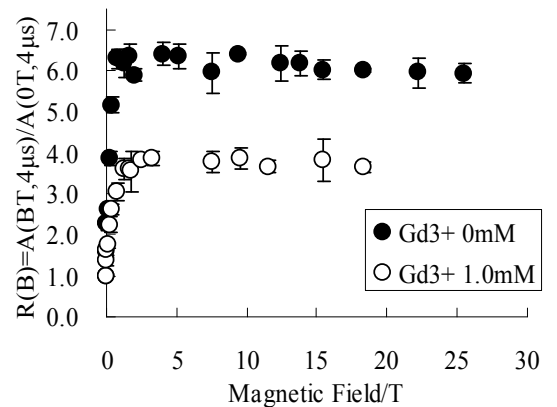


図3. 高磁場下でのガドリニウムイオンの効果

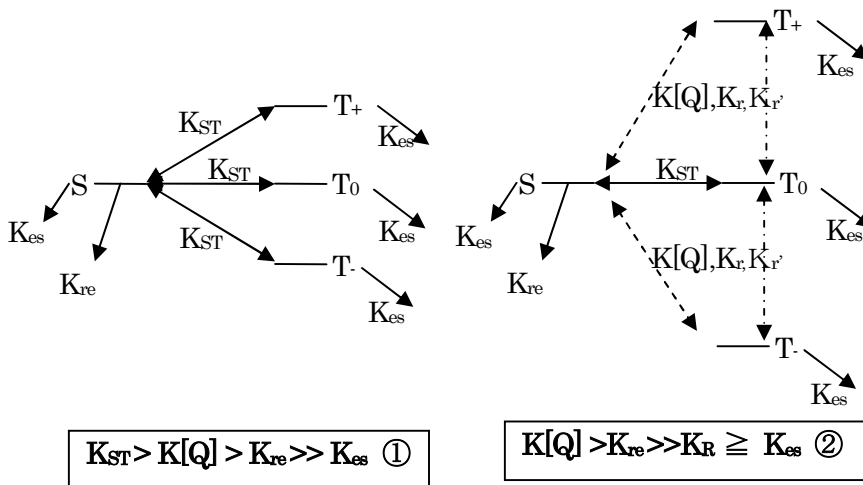


図4.1  $B < 0.1T$

HFC機構が支配的な領域

図4.2  $B > 0.1T$

$d-d, \delta hfc, \delta g$ を起因とする緩和機構が支配的な領域

等方的HFCによるS-T変換速度  $K_{ST} = 10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$

一重項ラジカル対からの再結合速度  $K_{re} = 1.90 \times 10^7$

ミセルからのラジカルの散逸速度  $K_{es} = 2.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$

$d-d, \delta hfc, \delta g$ によるRP緩和速度  $K_R = K_r, K_r'$ ; 速度は図4.3を参照

ガドリニウムイオンによるRPの緩和速度  $K[Q] = 3.95 \times 10^7 \text{ s}^{-1} (@1.6T)$

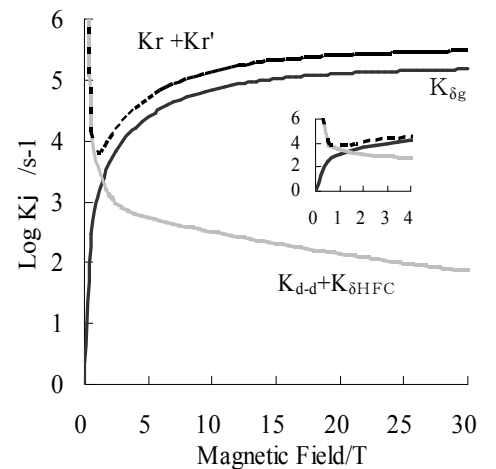


図4.3 緩和速度の磁場依存性

使用パラメーター

$(g_{\parallel} - g_{\perp}) = 0.0022, g_{BPH} = 2.0030$

$g_R = 0.0025, \tau_{TR} = 1.18 \mu\text{s}$

$\tau_{BPH} = 0.46 \text{ ps}, r = 1 \text{ nm}, \tau_{ab} = 50 \text{ ns}$

$(A_{\parallel}/A_{\perp})/g\mu_B = 2 \text{ mT}$

図4. ミセル内のRPの反応経路と速度

#### 【References】

[1] Y. Fujiwara, Y. Tague, T. Tanimori, Y. Akimoto, T. Aoki and Y. Tanimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn, 74(2001)237-244

[2] K. Nishizawa, Y. Sakaguchi, H. Abe, G. Kido and H. Hayashi, Mol. Phys, 100(2002)1137-1146