

# イオン液体中での光化学反応によって生成するラジカル対の拡散運動

矢後友暁

【序】イオン液体は、カチオンおよびアニオンから分子からなる常温で液体の物質であり、その物性を明らかにするため、現在様々な研究が進められている。埼玉大・若狭研究室においては、イオン液体中での化学反応の反応機構を明らかにするため、分子間の光化学反応に対する磁場効果の研究を行ってきた[1,2]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMPA TFSI) 中では、粘度 ( $\eta$ ) が 1-10 cP 程度の均一溶媒中で観測される磁場効果と比べ、非常に大きな磁場効果が観測された。しかし、TMPA TFSI と同様の粘度 ( $\eta = 55$  cP) を持つアルコール溶媒中では、磁場効果はほとんど観測されず、TMPA TFSI 中で観測された大きな磁場効果は、イオン液体のマクロな粘性では説明できないことがわかった。これらの結果をもとに、我々はイオン液体中の化学反応モデルとして Cage モデルを提唱してきた。これは、光化学反応が溶媒によって形成される籠 (Cage) 中で効果的に進行するため、反応中間体の拡散運動が強く抑制されるというモデルである。本研究においては、観測された磁場効果を stochastic Liouville equation (SLE)を用いてシミュレーションし、Cage モデルの妥当性を検討した。

【光化学反応に対する磁場効果】光化学反応に対する磁場効果は、量子力学的な原理に基づいている。不対電子をもった二つの分子 (ラジカル) 間で化学結合が形成される場合、不対電子スピンの向きが異なっている (一重項状態) 必要がある。二つの不対電子スピンの向きがそろっている (三重項状態) 場合には、Pauli の排他原理により化学結合が形成されない。図 1 に、励起三重項状態のベンゾフェノン ( $^3BP^*$ ) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応の反応収量に対する磁場効果の原理 ( $\Delta_g$  機構) を示す。磁場効果は以下の段階をふんで発現する。

- (1) 水素引き抜き反応により、二つのラジカルが近接した接触ラジカル対が生成する。反応の前駆体が励起三重項状態であるため、接触ラジカル対のスピン状態は純粋な三重項である。このような、二つのラジカルが近接した状態では、不対電子スピンの向きが強く相関しておりスピン状態は変化せず、Pauli の排他原理より再結合反応も進行しない。
- (2) 溶液中の拡散運動によりラジカル間の距離は徐々に離れていき、遠隔ラジカル対 (ラジカル間距離  $r \geq 1$  nm) が生成する。遠隔ラジカル対においては、不対電子スピン間の相関が弱く、外部磁場によってラジカル対のスピン状態が変化する。この反応系においては、三重項のラジカル対の一部が、磁場印加により一重項のラジカル対に変換される。

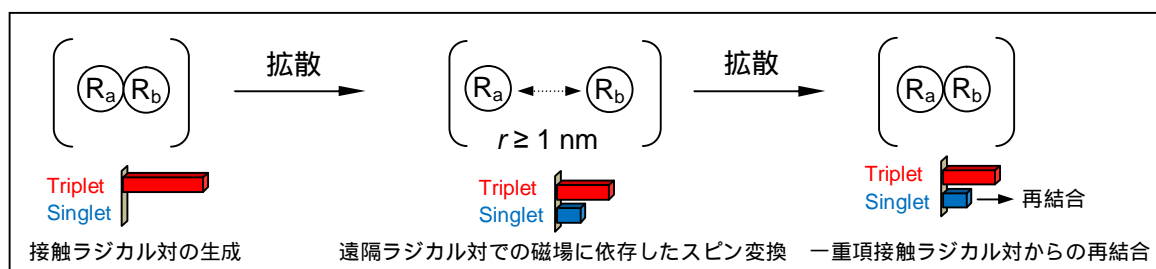


図 1  $\Delta_g$  機構による磁場効果の原理。

(3) その後、溶液中の拡散運動により二つのラジカル間の距離が小さくなると、再結合反応が進行する。再結合反応は一重項ラジカル対のみから進行し、遠隔ラジカル対でのスピン変換を反映する。そのため、反応収量に対する磁場効果が発現する。一方で、拡散運動によりラジカル対は散逸し、孤立ラジカルとなる。

この原理から、磁場効果の大きさが、溶液中でのラジカルの拡散運動に強く依存することが分かる。例えばラジカルの拡散が速く、磁場によるスピン変換速度よりラジカル対の散逸速度が速ければ、磁場効果は発現しない。大きな磁場効果は、ミセル中などナノメートル程度の空間にラジカル対の拡散が束縛されている反応系において観測されている。これは、遠隔ラジカル対でのスピン変換と接触ラジカル対からの再結合反応が効率よく起こるためである。

【結果と考察】図 2 にイオン液体中 (BP-PhSH 系) で、実際に観測された磁場効果を示す。磁場効果は、ナノ秒過渡吸収測定によって、ベンゾフェノンケチルラジカル (BPH $\cdot$ ) の収量を評価することによって得た。印加磁場の増加に伴い、BPH $\cdot$  の収量は減少した。これは、三重項ラジカル対が磁場印加により一重項ラジカル対に変換されたためである。また、この BPH $\cdot$  の収量の減少は、1 T 程度で飽和した。通常の均一溶媒中では、20-30 T 程度の磁場で磁場効果が飽和することが知られている[3]。1 T 程度での磁場効果の飽和は、イオン液体中で磁場によるスピン変換および再結合反応が非常に効率よく起こっていることを示している。10-30 T 領域での BPH $\cdot$  の収量の減少は緩和機構によるものと考えられる。

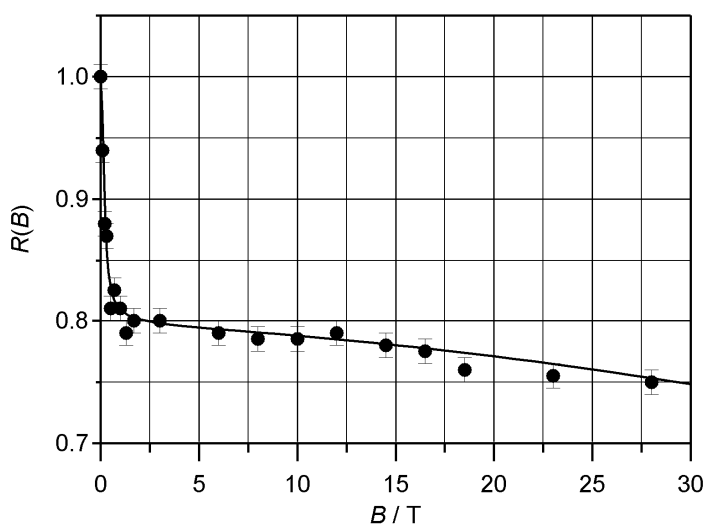


図 2 : 励起三重項状態のベンゾフェノン ( $^3BP^*$ ) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応の反応収量に対する磁場効果 (黒丸)。データは磁場がない条件での収量に規格化されている。実線は SLE 計算によるシミュレーション。

得られた実験結果を SLE 計算によりシミュレーションした。SLE 計算においては、ラジカル対の拡散運動、スピンドイナミクスおよび再結合反応を考慮した。ラジカル対の拡散運動は単純なブラウン運動と仮定し、球形の Cage からある確率でラジカル対が散逸するモデルを用いた。スピンドイナミクスおよび再結合反応に関与するパラメータは既知であるため[4]、SLE 計算におけるフィッティングパラメータは、Cage からの散逸する確率および Cage の大きさである。図 2 の実線で示されるように得られた実験結果は、SLE 計算により再現された。この磁場効果は、Cage がいない条件 (均一溶媒モデル) では、再現できず、イオン液体の高い粘性の効果のみでは説明できないことが確認された。SLE 計算より、イオン液体中ではラジカル対の拡散が Cage 効果により、強く抑制されていることが明らかになった。詳細は当日議論する予定である。

[1] M. Wakasa *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9434. [2] Hamasaki et al. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 3375.  
 [3] Wakasa et al. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9191. [4] Hamasaki et al. submitted to *J. Phys. Chem. B*.

## 有機 EL 発光過程の磁場・共鳴マイクロ波効果

(独) 理化学研究所 坂口喜生

有機 EL 発光は、有機固体中の電荷再結合反応で生じた励起状態からの発光現象である。有機固体中の電気伝導はバンドモデルで説明できるが、実際のところ電荷は分子またはポリマーの一単位に局在し、それがホッピングしながら移動すると見なして良い。有機分子では2価イオンを作るのはエネルギー的に損なので、1価イオン、すなわちスピンを伴うラジカルイオンが伝導の主役である。従って、電荷再結合過程はラジカルイオン対の再結合過程と同等で、外部磁場や共鳴マイクロ波の効果が期待できる。

しかし、溶液中の通常のラジカル対またはラジカルイオン対の反応とは以下に示す3つの点で大きく異なっている。1) ラジカルイオンが動くのではなく、電荷とスピンだけが移動する。これは、核スピン状態が保存されないこと、拡散運動がおよそ一定の距離を単位として起きることなどが溶液系との差である。2) 正・負のラジカルイオンがそれぞれの電極で別個に生成されるため、ラジカルイオン対に初期スピン相関が存在しない。光化学反応でも散逸ラジカルの磁場効果は同様だが、反応の始めから相関がないところに特徴がある。3) 発光現象を見ているため、反応生成物は励起状態が対象になり、励起一重項の生成の方が三重項より不利になる。これは、発光を見る場合は溶液でも同じである。

また、もともと絶縁体に近い有機物に通電して発光させるため、材料の厚さはたかだか 100nm である。この狭い領域に、発光を利用できるほどの励起分子が集中するため、発光せず長寿命の三重項状態に由来する、二重項-三重項、三重項-三重項型の磁場効果も現れ、その磁場効果は研究すべきことが多い。

これまで、低分子 EL 材料として Alq<sub>3</sub> (アルミニウムのキノリノール錯体)、高分子では PPV (ポリフェニレンヴィニレン) 系を調べて来た。以下、正孔の移動が容易と考えられている PPV 系について紹介する。図 1 は EL 素子に右端に示したピーク電圧を持つパルスを加えた場合の発光強度の時間変化である。バンドモデルからすれば、バンドギャップより大きな電圧を加えれば電流が流れ、発光が観測されることになるが、バンドギャップよりかなり大きな電圧をかけないと十分な強度の発光が得られない。バンドギャップ以上の電圧は電力の無駄遣いであり、EL 材料に電流が流れ込み易い構造が重要なことが分かる。また、低電圧で発光の立ち上がりが遅いのは、正孔や電子の移動速度が電

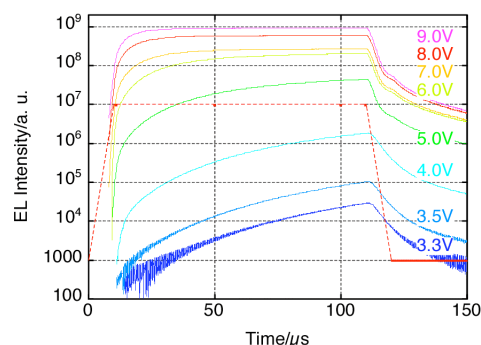


図 1 発光応答の電圧依存性

場の強さに依存するため、再結合の起きる位置まで移動するのに時間がかかるためもあるが、それだけでは説明できないと言われている。

発光強度に対する磁場効果は図2のようになる。どの電圧においても、磁場とともに発光強度が増加することが分かる。磁場依存性からは hfc 機構が推測されるが、通常、散逸ラジカルから磁場により増加する生成物は散逸生成物、つまり三重項状態なはずである。実験結果は一重項が増えることを示しており、逆である。これは、生成物が励起状態であるため、一重項励起状態の生成の方が困難であることを反映し、スピン変換を阻止しないと、一重項ラジカルイオン対が三重項に抜けてしまうことを意味している。図3に10V通電時のRYDMRスペクトルを示したが、 $g=2$  近辺でこれが撮れることは、磁場効果の主因がラジカルイオン対にあることを支持する。また、図の様に電流量に対しても共鳴マイクロ波効果があり、磁場効果も観測できるが、ラジカルイオン対のみでは電流量が変化する理由を直接には説明できない。現在のところ励起三重項状態の収量が原因ではないかと考えている。

図2に示したように、磁場効果の大きさはかけた電圧に依存し、電圧が高くなると小さくなる。これは、研究紹介で述べる、電圧遮断後の共鳴マイクロ波効果の増大と合わせ、ラジカルイオン対間の交換相互作用が電場とともに増大し項間交差が起こりにくくなるためと結論した。このように、現状では有機ELの発光過程のスピン化学には分からないことが山積している。

Ref. “Fractions of singlet and triplet excitons generated in organic light-emitting devices based on polyphenylenevinylene derivative”, Y. Iwasaki, T. Osasa, M. Matsumura, Y. Sakaguchi, and T. Suzuki, *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 195209.

“Magnetic field effect and RYDMR on the emission of an organic electroluminescent material, Alq<sub>3</sub>”, Y. Sakaguchi, Y. Iwasaki, H. Okimi, K. Fukuno, M. Asahi and M. Matsumura, *Mol. Phys.*, **2006**, 104, 1719 -1725.

“Resonant Microwave Irradiation Effect on the Emission Process of an Organic Electroluminescent Material”, Hiroshi Okimi, Yoshio Sakaguchi, Kohei Asada, and Masahiko Hara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2008**, 81, 469 -477.

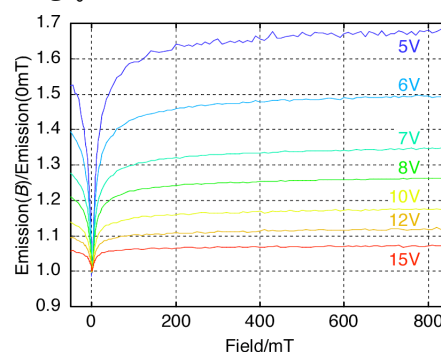


図2 発光強度の磁場依存性

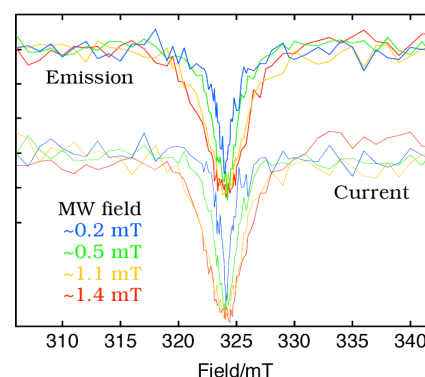


図3 RYDMR スペクトル

# ヒドロシリル化法を用いたメソポーラスシリカの有機修飾

帝京科学大学 釘田 強志

表面に Si-H 基を導入したメソポーラスシリカとオレフィンとのヒドロシリル化反応により、細孔内の有機修飾が可能であることを見いだした。そこで本法を用いて、種々の有機基の導入を行った。導入した有機基はシリカ表面と直接 Si-C 結合しているため、高い耐加水分解性を有していることが明らかとなった。

## 1. 緒言

規則性シリカ多孔体に有機官能基を導入し、触媒や吸着剤として利用する試みが盛んに行われている。有機修飾にはおもに一置換トリアルコキシシランが用いられているが、固体表面とシロキサン (Si-O-Si) 結合を挟んで存在しているため、加水分解により官能基が遊離しやすい。辰巳らは、グリニア試薬との反応で、表面 Si 原子に直接有機基を導入できることを明らかにしている<sup>1)</sup>。Si-C 結合はより高い水熱安定性が期待できる。我々は、もうひとつの代表的な Si-C 結合形成反応である、ヒドロシリル化反応でシリカ表面への有機修飾を検討している。この方法は容易に入手可能な種々のオレフィンを利用できるため、グリニア法と比較して導入できる有機基の種類が豊富で、取り扱いが容易かつ副生成物が少ないといった利点がある。ここでは、これまで検討してきたヒドロシリル化法でのシリカ表面有機修飾についてまとめる。

## 2. 実験

MCM-41 をメタノールで処理し表面シラノール基をメトキシ化した後、水素化リチウムアルミニウムで還元することにより水素化 MCM-41 (HSi-MCM-41) を得た。次に HSi-MCM-41 と、種々のオレフィンとのヒドロシリル化反応を行った。オレフィンとしては、スチレン、各種末端、内部アルケン、種々の官能基を有するアリル誘導体を用いた。また、得られた有機修飾 MCM-41 の一部は、さらなる処理を行い、固体触媒合成のための酸性基ならびに塩基性基の導入を試みた。各試料のキャラクタリゼーションは XRD, N<sub>2</sub> 吸着, IR, <sup>13</sup>C CP/MAS NMR 等により行った。また、有機基導入量は、元素分析ならびに IR スペクトルより行った。

## 3. 結果と考察

その導入量をまとめた。アルケンの鎖長が長くなるほど、またハロアルケンや内部オレフィンの方が導入量は少ない。ただし、これはほぼ同じ反応条件(120℃)での結果であり、より厳しい条件で行えば高濃度の導入も可能であろう。

図 1 に、ヘキシル基を導入した試料の水吸着測定の結果の一部を示す。グラフティング法によりヘキシル基を導入した試料との吸着等温線の比較では、低蒸気圧領域では大きな差

は無かったが、高圧部ではグラフティング法による試料でのみ毛管凝集が観測された。また、乾燥後再度同様な測定を試みたところ、グラフティング法による試料では水吸着量が増加した。一方、ヒドロシリル化法による試料では一回目とほぼ同じ値であった。このことは、ヒドロシリル化法で導入した有機基が高い耐加水分解性と疎水性を有していることを示す。

スチレンやメチルアクリレーとの反応で導入した有機基はその後の酸処理によって、それぞれスルホ基やカルボキシル基に変換でき、固体酸を得ることも可能である。(図2)

一方、アミドやアンモニウムイオンの導入にも成功している。

表 1. オレフィンと導入量

オレフィン	mmol/g
styrene	1.20
ethylene	0.97
1-hexcene	0.93
1-octene	0.78
1-decene	0.72
1-dodecene	0.70
1-tetradecene	0.65
1-hexadecene	0.35
1-octadecene	0.31
1-icosene	0.34
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub>	0.35
BrCF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	0.24
t-BuCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	0.75
trans-5-decene	0.28
trans-4-octene	0.27
2-octene	0.62
cyclohexene	0.46

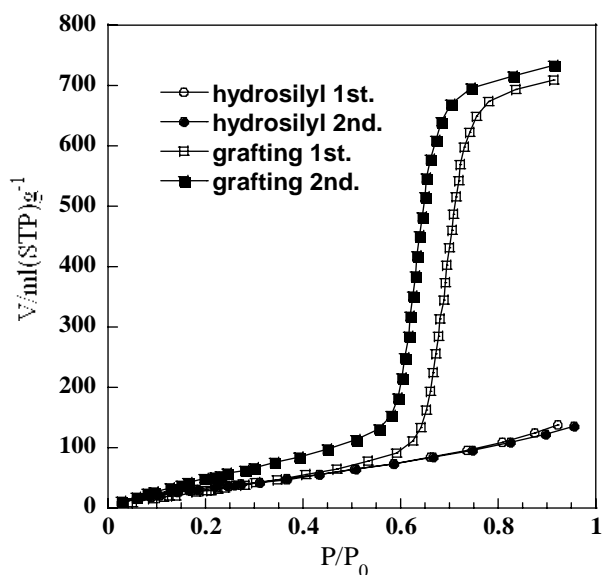


図 1. ヘキシル基を導入 MCM-41 の水吸着等温線

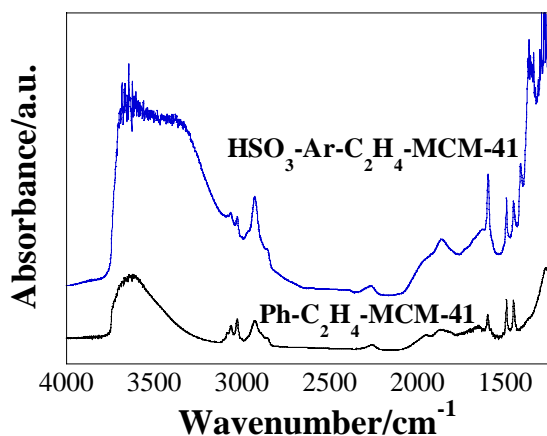
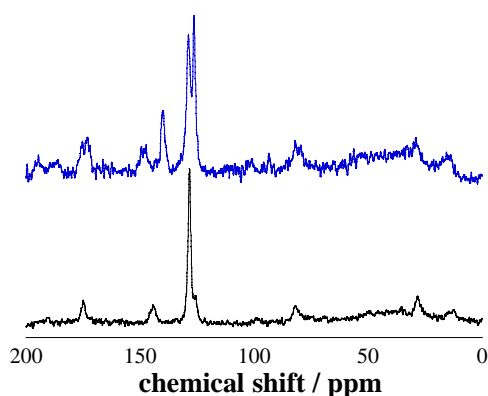


図 2 HSO<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-MCM-41 の NMR ならびに FT-IR スペクトル



## 磁性光触媒の合成

## 序論

光触媒反応はラジカルイオン対が生成する電子移動反応と類似しているため、磁場の影響を受けると考えられる。これまでの研究で光触媒反応の磁場効果が調べられている。また磁性光触媒として反応後、磁気を利用して回収する方法が見出されている。そこで磁性光触媒を合成し、磁性光触媒反応の磁場効果を検討する。今回、磁性光触媒の合成を報告する。

## 実験と結果

この合成方法は文献を参考とした<sup>1)</sup>

## 試料

- ・ FeCl<sub>3</sub> 無水物 (関東化学株式会社製)
- ・ CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (和光純薬工業株式会社製)
- ・ NaOH (和光純薬工業株式会社製)
- ・ ポリエチレンイミン(PEI)平均分子量 1800 (和光純薬工業株式会社製)
- ・ チタニウムテトライソプロポキシド(TTIP) (和光純薬工業株式会社製)

1. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成

0.11M の FeCl<sub>3</sub>、0.055M の CoCl<sub>2</sub> の混合水溶液 100ml を、沸騰している 0.725M の NaOH 水溶液 200ml に 2 時間かけて攪拌しながら滴下した。滴下終了後、反応溶液を冷まし、Membrane Filter (MILLPORE 0.1 μm) を使用して吸引ろ過を行った。ろ物(CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)を蒸留水、エタノールで洗浄し、10 時間真空乾燥を行った。

表 1 試料

試料	算出の量/g	実際の使用量/g
FeCl <sub>3</sub> 無水物	0.892	0.89902
CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	0.654	0.64770
NaOH	5.80	5.83501

実験 1 では、滴下すると黒色に近い茶色の粒子が生成した。CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を合成し、Membrane Filter 0.1 μm でろ過した。このとき完全にろ別できず、Membrane Filter を通過しなかったのは、真空乾燥後の重量測定から 99.6% 以上であることがわかった。

2. CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の PEI 処理

合成した CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を 1vol% の PEI 水溶液 50ml に加えて 30 分超音波にかけ、1 時間攪拌し分散させた。5 時間落ち着かせて上澄み液を除去し PEI/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を得た。

3. TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成



得られた PEI/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はモル比 10 : 1 のエタノールと水の混合水溶液に加え塩酸で pH5 6 に調整して分散させ、攪拌しながら TTIP0.603g とエタノール 30ml の混合溶液マイクロピペッターでゆっくり滴下した。このとき色が白い茶色に変化し、攪拌中、だんだん分散系溶液に粘性が現れた。滴下終了後、攪拌を 10 時間行った。

攪拌終了後、遠心分離機を使用してエタノールで 5 回洗浄し、吸引ろ過でろ物を得て 10 時間真空乾燥をした。

#### 4. 焼成

乾燥後、合成物質を軽く砕いて 25 分かけて 447 °C に上げて 1 時間保持して焼成を行った。このとき異臭は感じなかったが焼成後の TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の色が緑がかった茶色に変化した。

#### 5. 評価

合成した TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は SEM とエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) を使用して評価した。(倍率 : 200x、加速電圧 : 15.0kV、イメージサイズ : 512x384)

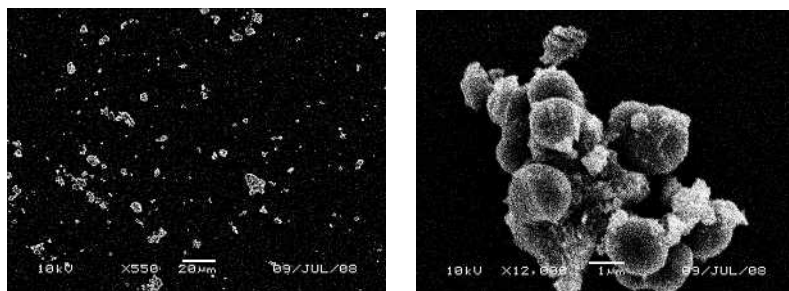


Fig1 SEM image

Fig1 の(a)は合成した TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> をメタノールで分散させ乾燥させたものを観察した。また(b)は(a)の中から選んだ。いくつもの粒子が凝集していることがわかる。(a)からランダムに選択したほかの粒子も大きさ、形状は異なるが粒子の凝集が確認できた。

#### 今後の予定

- ・ 粒子サイズを制御、粒子の core 部分を調製

滴下速度の調節をすること、焼成温度を調節することを考えている。TiO<sub>2</sub> の結晶がアナターゼ型にするため論文には 450 °C としているがもっと高温にする必要があると考えている。

- ・ 光触媒反応の磁場効果を検討

元素マッピングから表面の確認できたので、合成した TiO<sub>2</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> での光触媒反応を行う。反応が磁場の影響を受けることを調査する。

#### 文献

(1 W.Fu, H.Yang, M.Li, N.Yang, and G.Zou, Materials Letters 59 3530-3534(2005))

## イオン液体中での光化学反応における磁場効果

### [序論]

ベンゾフェノン<sup>1</sup>は光励起すると励起三重項状態になり水素供与体から水素引き抜き反応をする。この反応ではラジカル対ができるので、イオン液体が通常の均一溶媒と異なる特性を持っていれば、磁場を印加することで均一溶媒中とは異なる磁場効果を観測できると考えられる。

これまでの研究で、チオフェノールからの水素引き抜き反応をイオン液体(TMPA TFSI)中で行い、その磁場効果は報告されているがイオン液体中でのフェノールやアルコールからの水素引き抜き反応はまだ報告されていない。よって、本研究ではイオン液体中でフェノールやアルコールからの水素引き抜き反応における磁場効果を観測し、それをチオフェノールでの系や均一溶媒中での系と比較、検討することを目的とする。今回の報告は、フェノールより立体障害の大きい2,6-ジ tert-ブチルフェノールとベンゾフェノンの、水素引き抜き反応について報告する。

### [実験および結果]

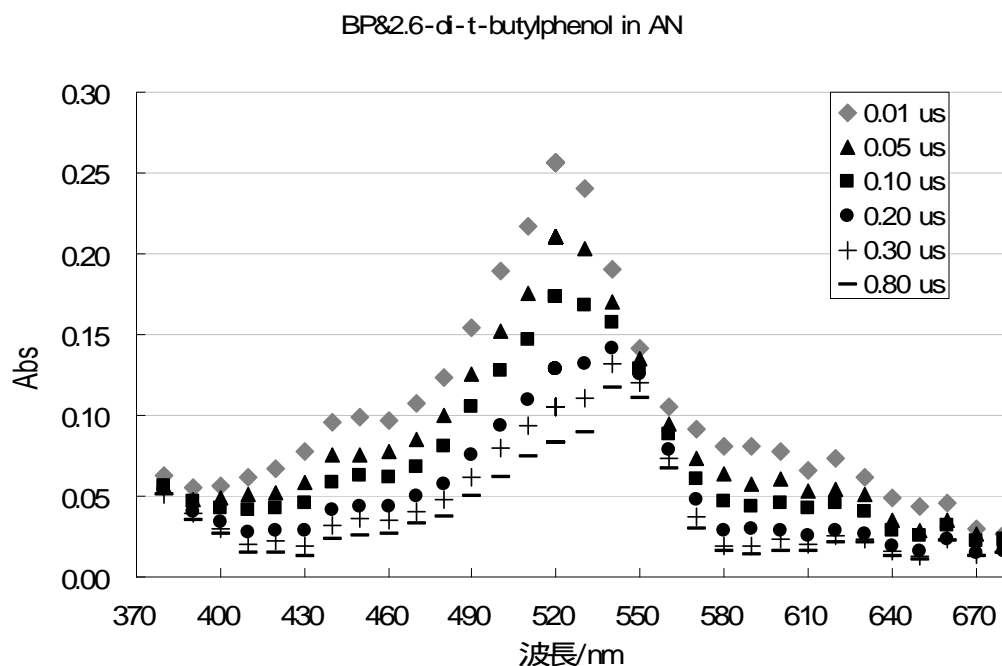
#### (1) UV 測定

ベンゾフェノンをアセトニトリル溶媒中で UV 測定したところ 355nm での Absorbance は 20mM で約 1.9 であった。また 2,6-ジ tert-ブチルフェノールを UV 測定したところ、355nm での吸収は無いことを確認した。この結果から 355nm の光を励起光源として使えることがわかった。

#### (2) 過渡吸収スペクトルの測定

ベンゾフェノンの濃度 20mM、2,6-ジ tert-ブチルフェノールの濃度 50mM でアセトニトリル溶媒中での過渡吸収スペクトルを測定した。

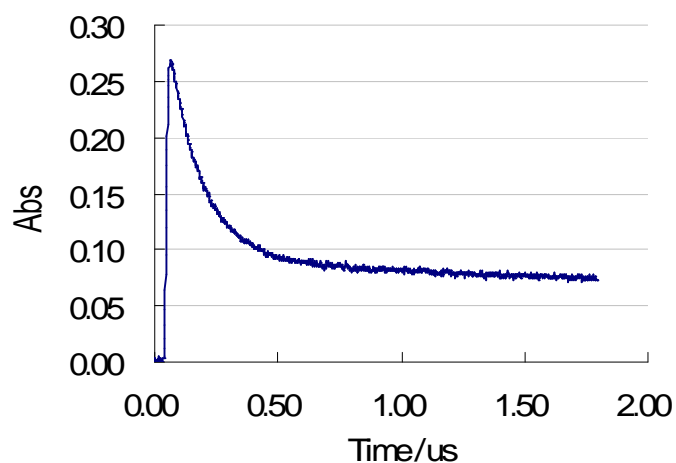
このスペクトルを見ると最大吸収波長が時間の経過とともに長波長側へシフトしている。これは励起三重項ベンゾフェノンが水素引き抜き反応をして、ベンゾフェノンケチルラジカル(吸収極大波長 545nm)が生成していると考えられる。



### (3) decay 解析

520nm での吸光度の時間変化  $A(t)$  を見てみると  $A(t)$  曲線は早い成分と遅い成分からなる。早い成分は励起三重項ベンゾフェノンの減衰で、遅い成分はベンゾフェノンケチルラジカルの減衰である。励起三重項ベンゾフェノンの寿命は 134ns であった。また、アセトニトリル溶媒中での励起三重項ベンゾフェノンの寿命は 14us なので、2,6 ジ tert ブチルフェノールから水素引き抜き反応していると考えられる。

at 520nm



### [今後の予定]

- (1)  $^3\text{BP}^*$  の減衰速度についてフェノールの濃度を変えて濃度依存性を見る。
- (2) TMPA TFSI 溶媒中で、フェノールとの水素引き抜き反応の磁場効果を測定し、チオフェノールの系と比較する。
- (3) DTBP (2,6) についての濃度依存性を測定し、また TMPA TFSI 溶媒中で磁場効果を測定し、フェノールの系と比較する。

## Co/Ge/有機複合微粒子の気相作成と微粒子ワイヤーの作成

### 【目的】

本研究は、コバルトトリカルボニルニトロシル( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ )、アリルトリメチルシラン(ATMeSi)テトラエチルゲルマニウム( $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )を気相中で混合し、光照射により複合超微粒子を作製し、解析・その応用方法を検討する。さらに微粒子ワイヤーの作製・制御へとつなげていく。

### 【実験結果】

#### ・生成物の形態

$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{ATMeSi}$  0.71 + 0.55 + 0.77 Torr

凹レンズを用いて光強度を変化させ生成物の形態を観測した。

#### 照射条件

YAG laser 355nm 310mW

YAG laser 355nm + 凹レンズ  $f = -120$  mm 210mW

YAG laser 355nm + 凹レンズ  $f = -40$  mm 70mW

Table 1 平均粒径

光強度(mW)	310	210	70
平均粒径(nm)	-	60	120
光強度(mW)	350	70	
平均粒径(nm)	-	550	(参考 $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{ATMeSi}$ 1.8 + 2.4 Torr)

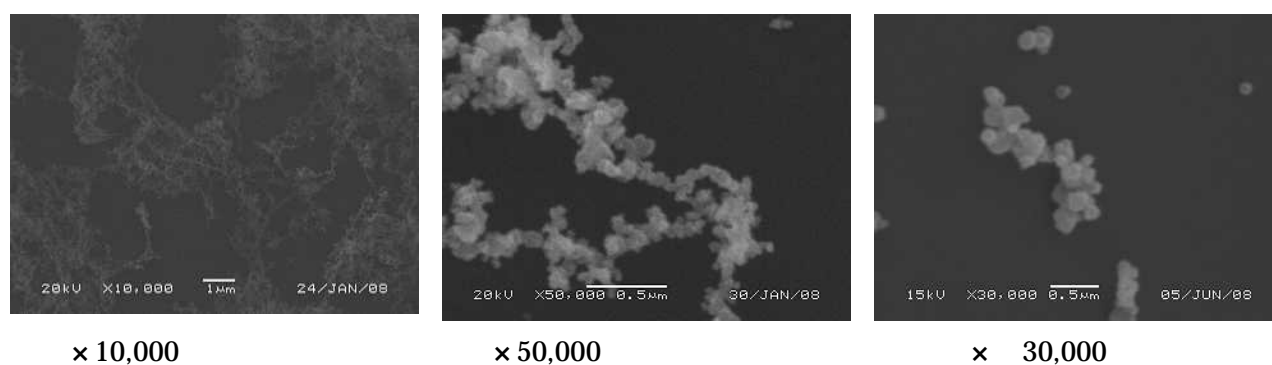


Fig. 1 生成物のSEM画像(左 光強度 310mW、中 210mW、右 70mW)

直照射の場合は今までの成分系と同じく綿状の生成物となったが、光強度が弱くなるほど粒径が増大していった。これは、光強度を弱めるほど照射面積は増大していたので、反応した生成物がより長く励起光に当たっていたため周囲の生成物と融着して大きくなっていったためと考えられる。また、粒径が2成分系よりも小さくなっていることに関しては、まず  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の分圧が下がったこと、さらに  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  が入ったことにより  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  同士の反応が阻害されたことが考えられる。

・各気体試料の反応の変化

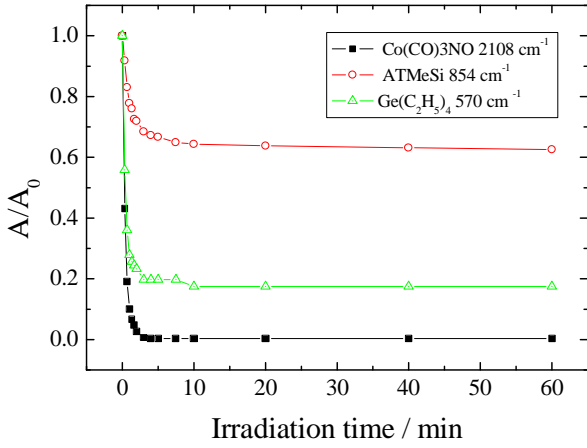


Fig.2 バンド強度変化  
( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{ATMeSi}$ )

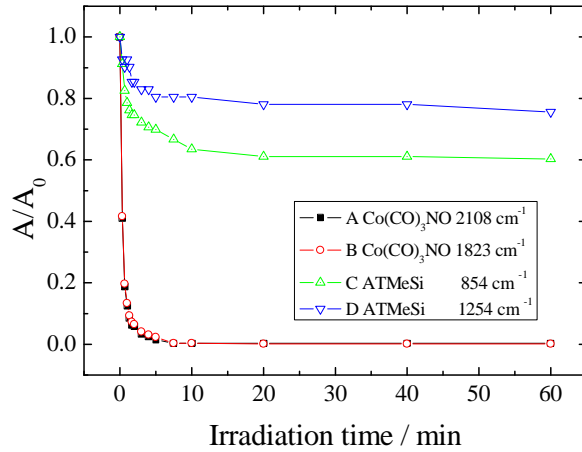


Fig.3 バンド強度変化  
( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{ATMeSi}$ )

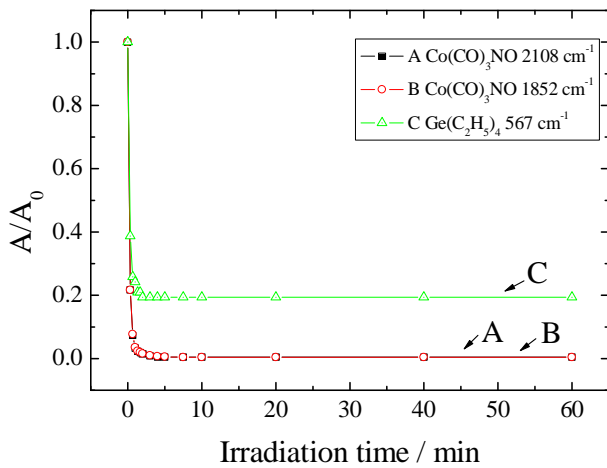


Fig.4 バンド強度変化  
( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )

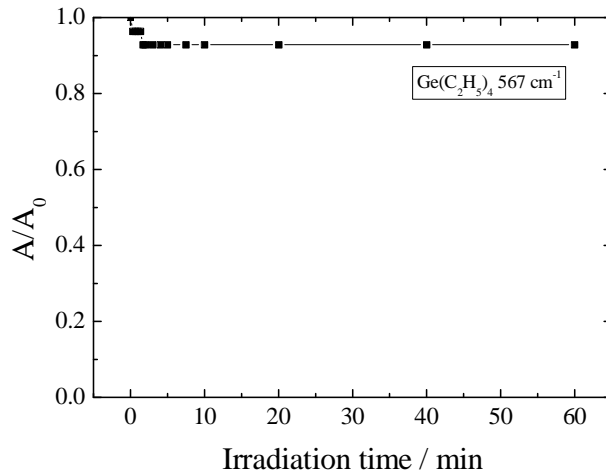


Fig.4 バンド強度変化  
( $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )

Table 2 反応速度

	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ $2108 \text{ cm}^{-1}$	$\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $567 \text{ cm}^{-1}$	$\text{ATMeSi}$ $854 \text{ cm}^{-1}$
Fig.2	3.1	1.38	-
Fig.3	2.7	-	0.32
Fig.4	3.1	1.38	0.29

Fig.2~5 にバンド強度変化を Table 2 に反応速度を示す。まず  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  は照射開始 20 秒で約 60%が消費され、1 分でほぼ消費しつくされてしまった。分圧が違うので一概に比較できないが、光強度が 70mW から 300mW と増加したため反応が開始直後から盛んに行われたためと考えられる。さらに、反応速度を見ると 2 成分系から 3 成分系へと試料を増や

した場合でも  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の反応速度には大きな違いはなかった。これは  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の反応が急速に起きているため、巻き込まれる側である  $\text{ATMeSi}$ 、 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  が影響を与える前に反応がほぼ終了してしまっただけと考えられる。 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{ATMeSi}$  の場合は取り込まれる量は増えているが、それ以上が分解反応により消費されていると考えられる。どちらも光強度 70mW では数%しか消費されておらず、また Fig.5 より  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  純気体の場合もほぼ消費されていないことから今回消費されたものがとどまらずに分解されていることが考えられる。

## ケイ素ポリマーを含む発光性微粒子の作製

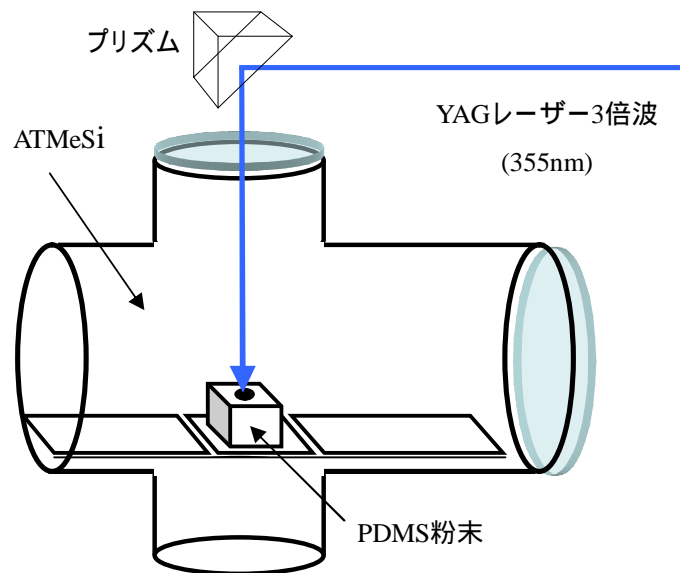
### 1. 実験目的

ケイ素ポリマーの一つである Poly (dimethylsilane) (PDMS)粉末に、直接レーザー照射をすることで発光性微粒子を作製し、さらに粒子化の際に周囲の反応性分子との反応により化学構造を変化させることで、粒子の発光特性を変化させることを試みる。

今回は反応性有機分子として allyltrimethylsilane (ATMeSi)を用いて封入量 5Torr、20Torr の 2 種類の実験を行い気体分子の濃度に対する生成物の変化を調べた。

### 2. 実験方法

四面十字セル(縦 132 mm、横 132 mm)内のカバーガラス上に PDMS 粉末 (0.4g)を入れたアルミ製の箱を置き、上から YAG レーザー3倍波(355nm)を 5分×3回照射した。



### 3. 実験結果

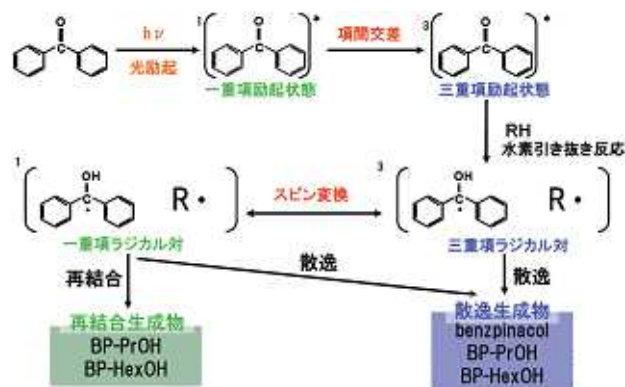
収量は ATMeSi の封入量が多いほど多く得られた。また生成物の蛍光スペクトルが ATMeSi の封入量が多いほど短波長側にシフトしていることが確認できた。このことは今後、測定点を多くして調べていく必要があると考えられる。

# 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

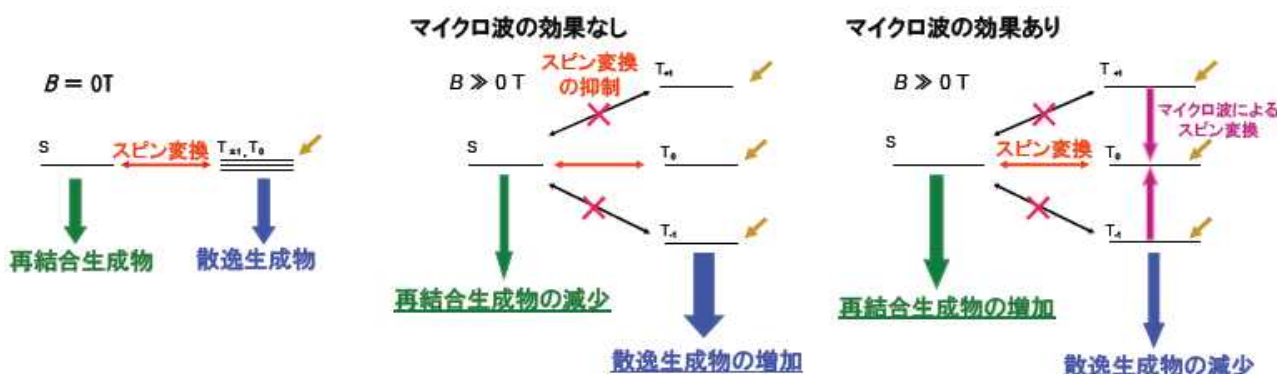
早瀬谷子

## 【緒言】

ラジカル対を経由する反応でラジカル対の拡散が抑制される時、外部磁場の印加により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。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。本研究では、高粘性溶媒中でのベンゾフェンの光反応に対して磁場およびマイクロ波の効果を用い、生成物の収量の変化を検討した。



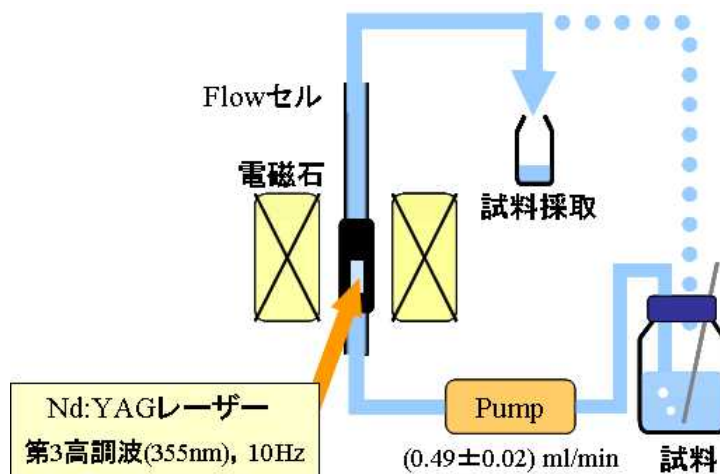
ベンゾフェンの光反応機構



ラジカル対への磁場とマイクロ波の効果

## 【実験】

ベンゾフェンを、2-プロパノール(2.04 cP)とシクロヘキサノール(41.07 cP)を混合し、粘度を調整した混合溶媒(25.7 cP)に溶解し、溶存酸素の影響を無くすためにアルゴン置換した後、以下の図のような実験装置を組み、Nd:YAGレーザー(第三高調波:355nm)を用いて光を照射した。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。



実験装置概略図

### 【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。

図 1 に、各生成物のゼロ磁場に対する 0.35 T での相対収量 ( $R(0.35\text{ T})$ ) を示した。散逸生成物であるベンズピナコールの相対収量が磁場の印加により増加し、再結合生成物 (BPH-PrOH, BPH-HexOH) の相対収量が減少している。これは、溶媒の粘性が増加したことによりラジカル対の散逸速度が遅くなり、それによって生成物の収量に磁場効果が現れたためであると解釈できる。

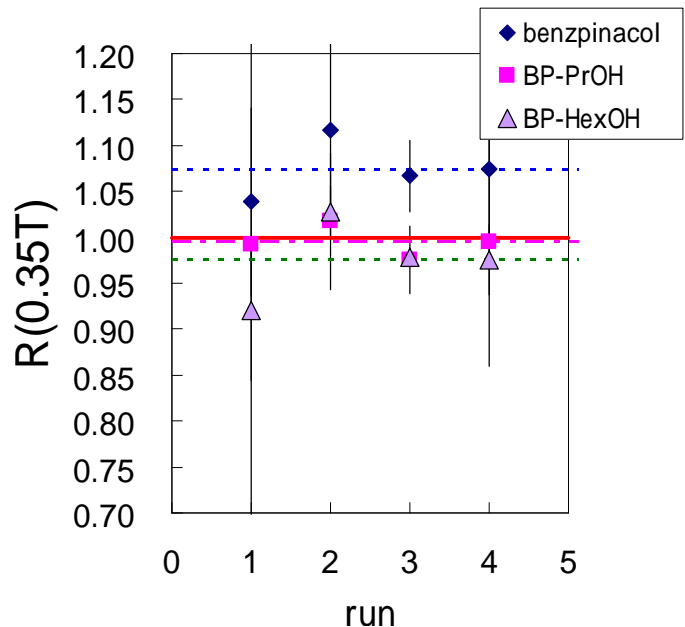


図 1 磁場効果測定結果

図 2 に、光反応中に一定のマイクロ波と磁場を作用させたときの、マイクロ波印加による生成物の相対収量 ( $R(\text{Microwave})$ ) を示した。選択的なマイクロ波と磁場を適用させたことで、磁場のみを印加したときに比べて散逸生成物であるベンズピナコールの相対収量が減少し、再結合生成物の相対収量が増加している。これは、マイクロ波によってスピン変換が促進された結果であると考えることが出来、マイクロ波を作用させることで生成物の収量を制御することができることが確認された。

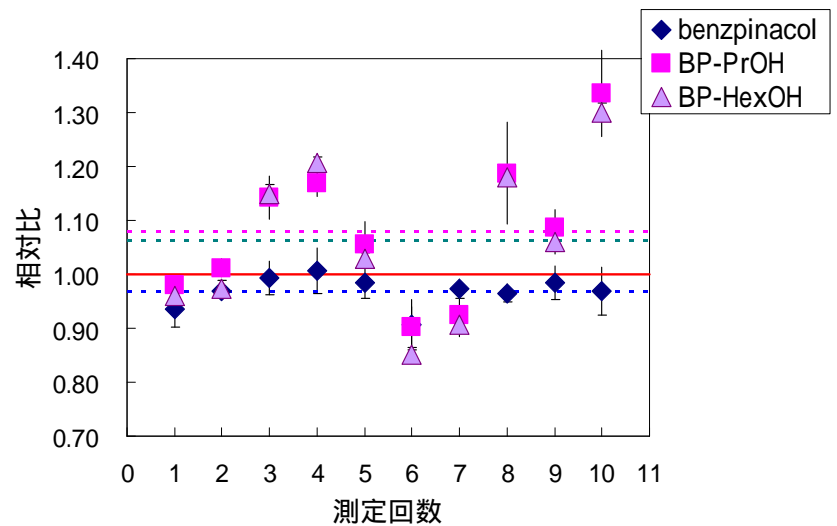


図 2 マイクロ波効果測定結果

### 【今後の予定】

マイクロ波の効果が最も強く現れるように、マイクロ波の強さや照射時間を振っていきたい。

磁気同位体濃縮を行う為に、時間分解 ESR の測定によるスペクトルの測定とマイクロ波の照射位置(磁場)の決定と同時に、得られた試料についての解析方法を考えていきたい。



## 光化学反応に対する磁場効果をプローブとした

## 磁性イオン液体の構造・物性の解明

## 【研究概要および背景】

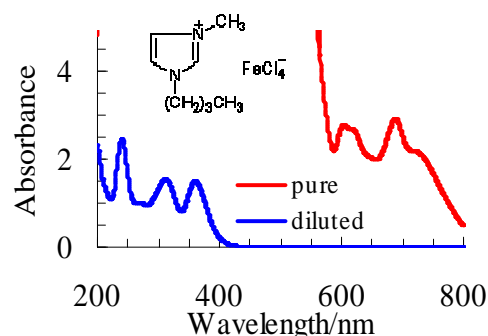
イオン液体とはアニオンとカチオンのみから構成される室温で液体のイオン性物質である。また、磁性イオン液体とはアニオン部に常磁性金属元素を含むイオン液体である(図1)。近年、種々の常磁性金属元素を含む磁性イオン液体が合成され物性やX線結晶構造解析が報告されているが、液体状態でのアニオンとカチオンの物性や構造に関する研究例は少ない。

これまでの研究により、光化学反応に対する磁場効果は反応環境場の構造・特性や光化学反応の種類に依存することが明らかにされている。そこで、磁性イオン液体を用いた光化学反応に対する磁場効果と、有機均一溶媒・ミセル水溶液中における磁場効果の比較・検討を行うことで磁性イオン液体の構造・物性についての知見が得られることが示唆される。本研究では“光化学反応に対する磁場効果をプローブとした磁性イオン液体の構造・物性の解明”を最終目的とし、現時点までで反応環境場である磁性イオン液体の合成とプローブとする光化学反応系の検討を行った。

図1. 磁性イオン液体[bmim]FeCl<sub>4</sub>

## 【反応環境場: 磁性イオン液体の合成・測定】

常磁性種として Fe( ) を含む磁性イオン液体, 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrachloroferrate ( [bmim]FeCl<sub>4</sub> ) の合成・精製を行い<sup>[12]</sup>, 紫外可視吸収測定及び磁化率の測定を行った。[bmim]FeCl<sub>4</sub> は可視領域に Fe( ) の d-d 遷移による吸収と 300-400nm の領域に電荷移動吸収, 250nm 付近にイミダゾリウム環による吸収を持つという結果を得た(図2)。また、磁化率の測定から  $(40.1 \pm 0.8) \times 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  の結果を得た。

図2. [bmim]FeCl<sub>4</sub> の

紫外可視吸収スペクトル  
CH<sub>3</sub>CNにより  $2 \times 10^4$  倍希釈

## 【光化学反応系の検討】

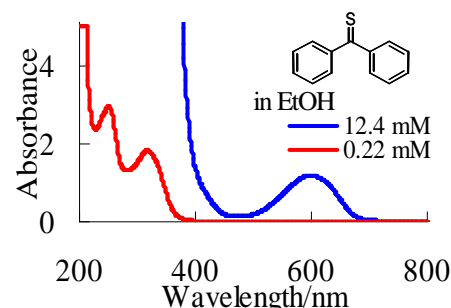
[bmim]FeCl<sub>4</sub> を反応環境場として過渡吸収法により磁場効果を観測することを想定した場合

- 1) 反応環境場の光吸収が弱い ([bmim]FeCl<sub>4</sub> 希釈時) 400nm 以上の光を励起光及び観測光とする
- 2) 反応中間体としてラジカル対を含む

という2条件が光化学反応系に対する要請である。

これらの条件を満たし得る光化学反応系として、チオベンゾフェノン(TBP)の水素引き抜き反応に着目した。

TBP は可視領域に吸収を持ち(図3)、同族体のベンゾフェノンと同様に水素引き抜き反応が起こるとする報告例があるが<sup>[13]</sup>, TBP の反応性の高さ故に確固とした実験結果はなくその詳細については未だ確立されていない。そこで、ナノ秒過渡吸収測定法によりチオベンゾフェノンの励起三重項状態からの光反応機構について検討した。

図3. チオベンゾフェノンの  
紫外可視吸収スペクトル

試料には TBP(3.7-19.2mM)のベンゼン溶液, BP(4.3mM)の2-プロパノール溶液, TBP(5mM)の SDS(ミセル濃度;5mM)の溶液を用いた.

図4にベンゼン溶液中における TBP の過渡吸収スペクトルを, 図5に TBP の照射(Nd:YAG laser 第2高調波)後に観測される515nm における過渡種の時間変化の様子を示す. 515nm における吸収は $^3\text{TBP}^*$ の $T_n$   $T_1$ 吸収に帰属される(図4). 515nm における過渡種の時間変化から $^3\text{TBP}^*$ の寿命は有機均一溶媒中と SDS ミセル水溶液中では著しく異なり, また, ベンゼン溶液中では TBP 濃度が高いほど $^3\text{TBP}^*$ の寿命は短いという結果を得た(表1).

これらの結果を考察する.

- 1) TBP 分子をミセル中に封じ込めた溶液, すなわち TBP 分子同士の衝突を作意的に防止した状況下では $^3\text{TBP}^*$ の寿命が延びた
- 2) 反応環境場に存在する TBP 分子数が多いほど $^3\text{TBP}^*$ の寿命は短くなった
- 3) ベンゼン及び 2-プロパノールは水素供与効率が異なるにも関わらず, 両溶媒中において $^3\text{TBP}^*$ の減衰過程は1次の指数関数で近似でき, $^3\text{TBP}^*$ の溶媒からの水素引き抜き反応により予測されるラジカルの生成が確認できなかった

という3つの実験結果とチオケトンの励起三重項状態は自己消光を起こすという報告<sup>[3]</sup> から, チオベンゾフェノンの励起三重項状態からの反応は 自己消光 溶媒からの水素引き抜き反応の過程が考えられるが, 均一有機溶媒中では TBP の自己消光速度が $^3\text{TBP}^*$ の溶媒からの水素引き抜き反応速度に比べ著しく大きく, その結果, 水素引き抜き反応を観測することができなかったのではないかと考察している.

今後は, まず, イオン液体中でのチオベンゾフェノンの励起三重項状態からの動的挙動の観測を行い, チオベンゾフェノンの光反応が磁性イオン液体中での磁場効果の測定に適しているか否かの検討を行う.

#### 【参考文献】

- 1) Paul J. Dyson, Martin C. Grossel, Narmatha Srinivasan, Tracey Vine, Thomas Welton, David J. Williams, Andrew J.P. White and Theodore Zigras, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*(1997)3465
- 2) Satoshi Hayashi and Hiro-o Hamaguchi, *Chem.Lett.*33(2004)1590
- 3) Andraej Maciejewski, *Chem.Rev.*93(1993)67

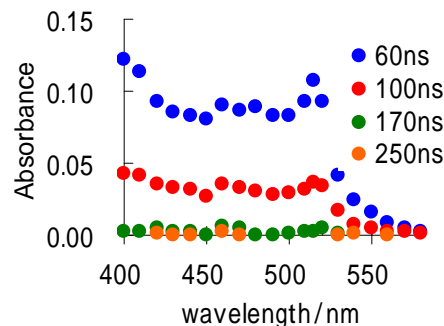


図4. TBP のベンゼン中における過渡吸収スペクトル

表1.  $^3\text{TBP}^*$  寿命

濃度/mM	life time/ns
3.73	35.8
7.93	28.2
10.71	21.3
14.87	15.9
19.24	12.9

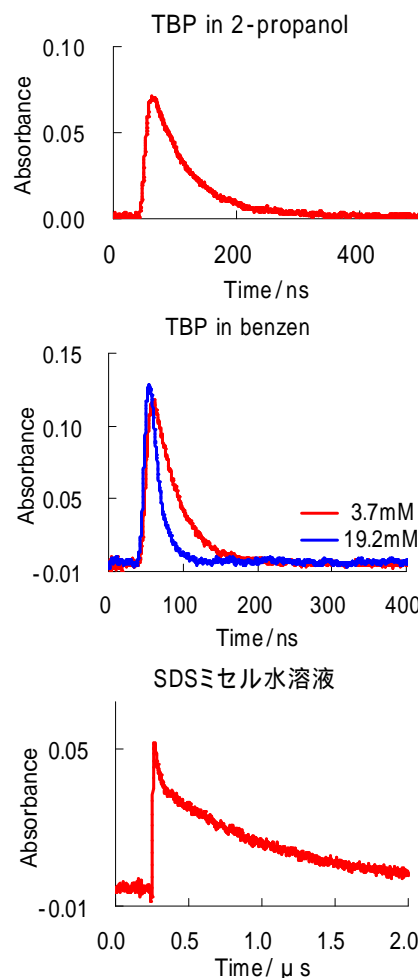


図5. 過渡種の減衰曲線

高速光化学反応に対する磁場効果を検討するため、これに適した反応系の探索を継続中である。現在実験中の反応系である、先行研究のある光 Fries 転移反応と、電荷移動錯体の光誘起電子移動反応に関するトピックスを紹介する。

### 光 Fries 転移反応に対する磁場効果

酢酸 1-ナフチル(NaphAc)の光 Fries 転移反応に対する磁気同位体効果が中垣らによって報告されている(R. Nakagaki, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3222)。この報告では hfc 機構により散逸生成物の生成量が  $^{13}\text{C}$  同位体では  $^{12}\text{C}$  同位体に比べて減少することが、アセトニトリル中、定常光照射による生成物分析の結果から明らかにされている。一方、磁場効果に関しては過渡吸収測定においては観測できなかったとされている( $\sim 0.65$  T)。

そこで、磁場効果の直接観測をナノ秒 Nd:YAG レーザー(266 nm, fwhm $\sim$ 7 ns, 8 mJ/pulse)を用いたナノ秒過渡吸収法により試みた。これは磁気同位体効果が反応初期過程で起こっているならば、hfc 機構による磁場効果が観測され得るためである。図 1 に過渡吸収スペクトルを示す。次に、ナフトキシルラジカルの吸収に帰属される 410 nm において磁場を印加して過渡吸収の時間変化を、*n*-ヘキサンまたはアセトニトリル中において測定した。図 2 に零磁場と磁場(1.65 T)を印加したときの過渡吸収の時間変化を示す。過渡吸収の吸収強度が弱く、アセトニトリル中、*n*-ヘキサン中(図 2)ともに磁場効果は明確でなかった。磁場依存性についても実験を行ったが、S/N に対する磁場効果が小さく十分な検討ができていない。

これらの実験を踏まえて、S/N の改善し実験精度をあげるため、励起光源を Nd:YAG レーザー第 4 高調波(266 nm)から  $\text{N}_2$  レーザー(337 nm)へと変更することを検討している。励起波長を被励起分子の吸光度の小さな波長へ変更することにより大幅な過渡吸収強度の増大が予想され、明確な磁場効果の直接観測が期待できる。尚、NaphAc のモル吸光係数は 266、337 nm においてそれぞれ  $4.25 \times 10^3$ 、 $2.4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  である。以上の改善を行った上で、磁場効果の磁場依存性を測定、磁場効果の機構を確認することとする。残念ながら、本系に対する ps-Nd:YAG を用いたピコ秒過渡吸収法の適用は難しいと考えられる。

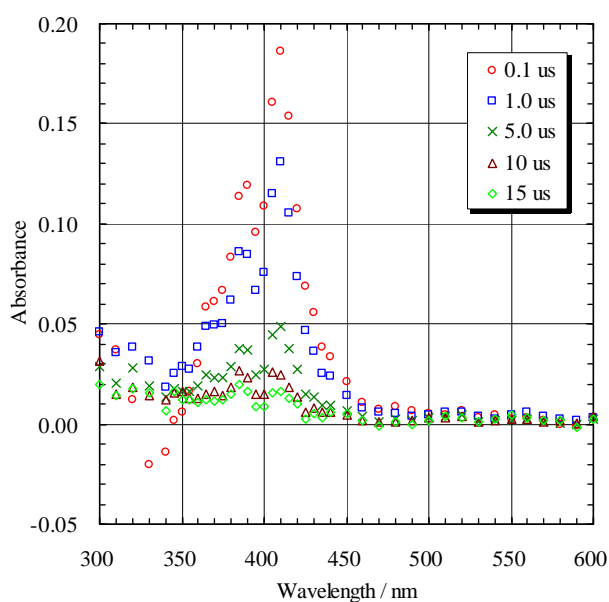


図 1 過渡吸収スペクトル(NaphAc 0.5 mM)

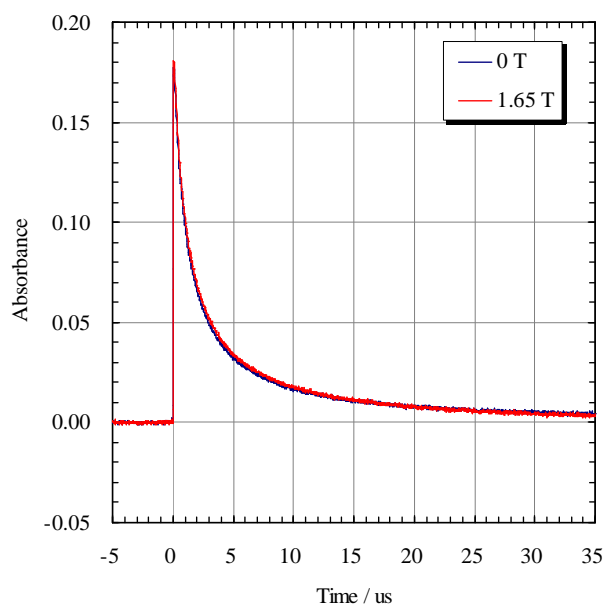


図 2 過渡吸収の時間変化(410 nm)

## 電荷移動錯体の光誘起電子移動反応に対する磁場効果

これまでの磁場効果の研究の中で電荷移動(CT)錯体を対象とした研究例は報告例がほとんどなく、十分な検討がなされているとはいえない。そこで電子供与体-電子受容体(EDA)錯体に関して、その光化学と、光誘起電子移動反応をさせた際の磁場効果を検討することとした。

ミヒラーケトン (4,4'-bis(dimethylamino)benzophenone; MK) とテトラシアノエチレン (TCNE) は様々な溶媒中で EDA 錯体を作ることが知られている。図 3 にベンゼン中での MK、TCNE、TCNE-MK 混合溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。TCNE 溶液と MK 溶液の混合により新たに生じた CT 吸収帯はベンゼン中で 630 nm 付近にブロードな吸収をしめす。TCNE-MK 錯体は溶媒を変えることで錯形成構造が変わることが報告されている(図 4)。

そこで、本系に対して光誘起電子移動反応に対する磁場効果を研究し、錯体構造の違いによる電荷分離状態の錯体の異方性の違いによる磁場効果の変化を観測したい。また、通常の光誘起電子移動反応との違いは、基底状態準位、励起一重項準位、励起三重項準位に加え、CT 準位が加わっていることであり、この CT 準位は溶媒の極性によりコントロールすることが可能である。三重項準位と CT 準位は比較的近く、これらの間の相互作用を磁場を用いてプローブできればと考えている。

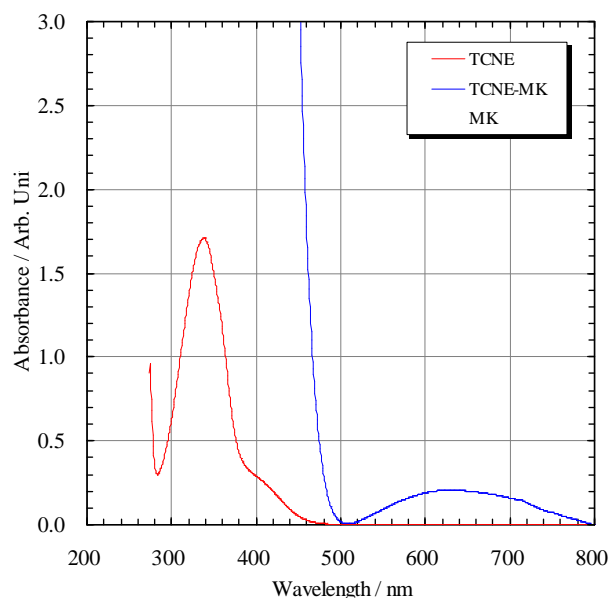
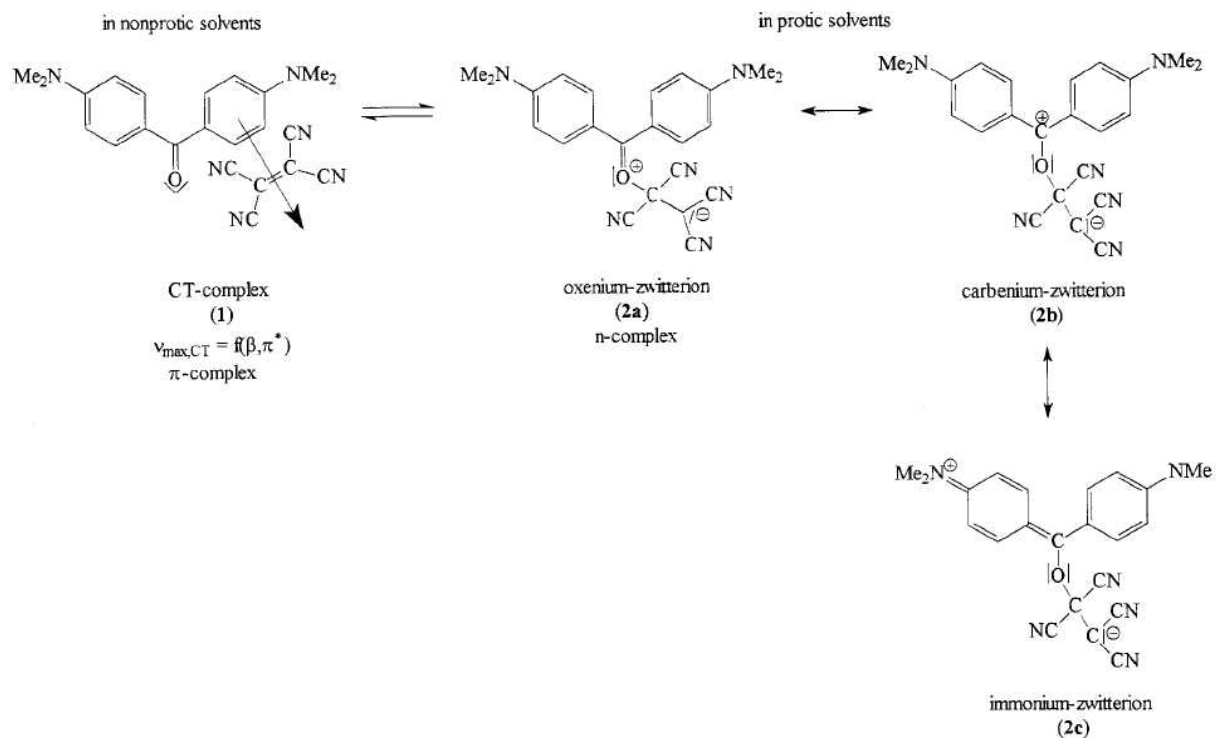


図 3 紫外可視吸収スペクトル(ベンゼン中)



Scheme 1. Occurrence of the MK-TCNE complex in non-protic and protic solvents

図 4 溶媒による CT 錯体構造の違い (S. Spange et al., *J.Phys.Org.Chem.*, 1999, 12, 547.)