

# 第12回 若狭研究室 -冬の研究会-

2008年12月20日

於：ホテル 明日香（箱根湯本）

2008年12月20日

於：ホテル 明日香（箱根湯本）

## 参加者

岡野 光俊（東京工芸大学 教授）

山田 和洋（東京工芸大学 D3）

## 若狭研 OB

高森 裕也

浜崎 亜富

前山 智明

## 若狭研

若狭 雅信（教授）

矢後 友暁（助教）

## 学生

神戸 正雄（D2）

田中 深雪（M2）

早瀬 裕子（M2）

岡田 倫英（D4）

## 外部研究生

青木 優（千葉大学 M2）

坂野 宏行（千葉大学 M2）

阿部 俊貴（東京工芸大学 B4）

# プログラム

1. カルバニオンおよびゲルミルアニオンの電解蓄積と反応  
山田 和洋(東京工芸大学 D3) 13:30-14:00
2. 磁性光触媒の合成と反応の磁場効果  
阿部 俊貴 (東京工芸大学 B4) 14:00-14:20
3. ケイ素ポリマーを含む発光性微粒子の作製  
青木 優 (千葉大学 M2) 14:20-14:40
4. 有機ケイ素/Co/Ge 複合微粒子の気相作成  
坂野 宏行 (千葉大学 M2) 14:40-15:00
- ～休憩～ 15:00-15:10
5. 高粘性アルコール溶媒中でのパルスマイクロ波による光反応制御  
早瀬 裕子 (埼玉大学 M2) 15:10-15:30
6. 超伝導磁石を用いたナノ秒過渡吸収測定装置の開発  
神戸 正雄 (埼玉大学 D2) 15:30-15:50
7. イオン液体中でのベンゾフェノンによる水素引き抜き反応に対する磁場効果  
岡田 倫英 (埼玉大学 B4) 15:50-16:10
8. チオベンゾフェノンの光還元反応に対する磁場効果  
田中 深雪 (埼玉大学 M2) 16:10-16:30
9. ①ベンズニトリル中でのポルフィリン-キノン間の光誘起電子移動反応に対するアルコール添加の効果  
②イオン液体中で観測される光化学反応の磁場効果の溶媒粘度依存性  
矢後 友暁 (埼玉大学 助教) 16:30-16:50

# カルバニオンおよびゲルミルアニオンの電解蓄積と反応

東京工芸大学工学研究科メディア工学専攻

山田和洋

## 【緒言】

有機合成化学の一端である有機電解合成は、化合物と電極との直接的な反応(陽極酸化および陰極還元)によるものであるため酸化剤や還元剤を必要とせず廃棄物の少ない手法であると言われている。また、安全性や生成物の選択性に優れていると言われている。

1990年、ジメチルホルムアミド-テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの溶媒-電解質系にて低温でトリフェニルメタンを電解することによりトリフェニルメチルアニオンが生成・蓄積できることが報告された。また、後に岡野(本学)らは様々なアニオンについて同様の系でのみ安定に蓄積できることを報告しており電解生成アニオンがこの系において特異的に蓄積できることを示した。1999年には、電解生成カチオンの蓄積を利用する様々な合成手法が報告された。

近年明らかとなってきたこれらの電解生成活性種を蓄積させる手法は、蓄積させた活性種を合成に用いる場合、電解プレカーサーと反応基質とが共存する系中で行われる従来の電解合成において最も気を遣う部分の一つであった「反応基質および生成物の電解」が避けられるというメリットがある。このことは、幅広い反応基質や生成物に対して有機電解合成を適用できる可能性を示唆している。このような特徴は、次第に多くの研究者に注目されるようになり、電解蓄積できる活性種の数は増えてきている。

本研究は、電解生成活性種としてアニオンを電解生成・蓄積させる研究である。従来の化学的手法ではこのような反応を行う場合、金属リチウムやブチルリチウムなどのアルカリ金属試薬を必要とするが、本研究の手法では、そのような活性な試薬を必要としない。これまでに様々な溶媒系でも安定なカルバニオンが報告されているがその数はあまり多くなく、また、電解生成アニオンを安定化させると知られる DMF-TBATFB 系で蓄積できるアニオンの数も増えてきてはいるものの蓄積のために満足すべき必要条件是未だ明らかとなっていない。また、蓄積されたアニオンを用いる反応はほとんど議論されていない。そこで、本研究では、アニオンが蓄積するために必要な条件を明らかにすることを第一の目的とした。第二に、蓄積させたアニオンの反応について調べることにした。これらを明らかとすることで、電解生成アニオンの蓄積を利用する反応法が確立できると期待される。

## 【実験】

支持電解質としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート(TBATFB)を含むジメチルホルムアミド(DMF)にプレカーサーを溶解させたものを電解液とした。両極に白金線を備えた2室型セルにて窒素雰囲気下-50℃で電解還元し、陰極室にアニオンを蓄積させた。反応基質をアニオンが蓄積した陰極質溶液へ導入して生成物を得た。

アニオンの酸化電位測定では、3室型セルを使用し、まずそのうちの2室を使用してア

ニオンを特定の部屋(陰極室)に蓄積させ、未使用の部屋に参照電極および白金線対極を備え、アニオンの蓄積した部屋には作用極としてフレッシュな白金ディスク面を持つ電極を挿入して、 $-50^{\circ}\text{C}$ にて酸化電位を測定した。

アニオンの酸化電位を理論的手法により見積もるために、アニオンのアルカリ金属塩モデルの HOMO エネルギーレベルを密度汎関数法を用いて計算し、酸化電位の測定値との直線相関を確認した。

### 【結果と考察】

様々なプレカカーを電解還元しアニオンの蓄積を試みた。まず、本研究ではアニオンの蓄積を判断する手法として酸化電位を検出する手法の開発を目的とした実験を行うこととした。その結果、電解によってアニオンの生成に由来する陰極室の呈色が認められた様々な系において大きな負の値として酸化電位が得られ、対応するアニオンの生成が強く示唆された。酸化電位の文献値との比較では測定が妥当であると判断され、また、そのような酸化電位が得られた系へヨードメタンを導入すると置換生成物が得られたことから蓄積したアニオンの酸化電位が測定されたと結論した。

様々なアニオンの酸化電位測定の結果、陰極室への呈色化学種の蓄積が認められなかったものは、アニオンの構造から一電子供与能力が高いアニオンであると予想された。そこで、アニオンの酸化電位を見積もる手法として DFT 法により HOMO エネルギーレベルを算出することで酸化電位を見積もった。その結果、電解生成アニオンの酸化電位の測定値と計算された HOMO エネルギーレベルとの間に直線相関が認められ、蓄積にいたらなかったアニオンの HOMO エネルギーレベルの計算値は、蓄積できたものの範囲外の値となった。アニオンの酸化電位を HOMO エネルギーの計算値により見積もることを可能としたと結論できる共に、アニオンの酸化電位がこの系において蓄積の可否を決める要因となっていることが強く示唆された。

蓄積させたアニオンの反応性を確かめる実験では、様々なハロゲン化物との反応において目的の置換生成物が得られた。また、ジアニオンの生成が強く示唆された系においては、ジアニオンの蓄積を利用する高分子合成に成功した。

### 【結論】

電解蓄積アニオンの酸化電位測定法を確立した。この手法がアニオンの蓄積を確認する手法としても有効であることがわかった。本手法は、電解中でも測定可能であり、有機電解合成に伴う電解活性種を含む電解液中の組成の変化をリアルタイムに知ることができる非常に重要な手法として期待できる。また、この系においてアニオンが蓄積可能となるための酸化電位条件が明らかとなった。さらに、酸化電位を見積もる手法を確立した。この手法がアニオンの構造から蓄積を予測する手法としても有効であることがわかった。蓄積させたアニオンを用いる反応では様々な置換生成物を得ることに成功した。また、ジアニオンの蓄積に初めて成功し、さらにそのジアニオンを用いた高分子合成にも成功した。

磁性光触媒の合成と反応の磁場効果

【序論】 光触媒反応は、反応機構がラジカルイオン対の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、その反応に磁場効果が現れると考えられている。しかし光触媒反応に対する磁場効果の研究報告は少ない。そこで本研究では光触媒反応の磁場効果を検討することを目的とする。基盤材料に固定化した光触媒より光触媒粒子は、より活性の高いと考えられるが、粒子では反応後、系に分散させた粒子の回収が問題となる。そこで、反応後、系から磁石による分離（磁気分離）が可能な光触媒粒子として、磁性粒子の core を酸化チタンでコーティングする磁性光触媒粒子の合成を試みた。さらに SEM（走査型電子顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）を用いて、合成した粒子を観察、撮影を行ったのでここに報告する。

【実験】 実験条件は Table 1 に示す。

以下の粒子を合成し、1 と 3 について SEM および TEM（3 は示していない）によって評価した。2 については 1 の粒子との分散安定性の違いを確認した。

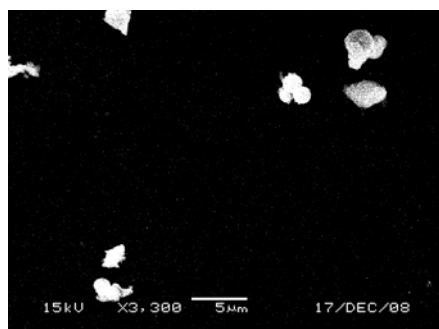
1. core 粒子 (Cobalt ferrite)
2. PEI/Co ferrite
3. TiO<sub>2</sub>/Co ferrite

Table 1 実験条件

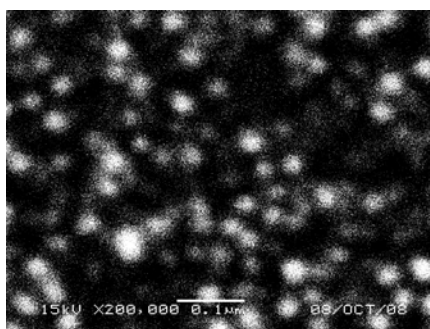
|     |   |
|-----|---|
| 合成  | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ FeCl<sub>3</sub>無水物 (関東化学株式会社)</li> <li>・ CoCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O (和光純薬工業株式会社)</li> <li>・ NaOH (和光純薬工業株式会社)</li> <li>・ ポリエチレンイミン(PEI)平均分子量1800 (和光純薬工業株式会社)</li> <li>・ チタニウムテトライソプロポキシド(TTIP) (和光純薬工業株式会社)</li> </ul> |
| SEM | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ EOL JSM-6060 SEM</li> <li>・ SEM用導電性カーボン両面テープ (応研商事株式会社)</li> <li>・ Ion sputter TM-sc101</li> </ul>   |
| TEM | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ H-7500型 TEM</li> <li>・ コロジオン2%酢酸イソアミル溶液 (日新EM株式会社)</li> <li>・ VECO GRID (日新EM株式会社)</li> </ul>  |

【結果】 【実験】 1 より合成した Co ferrite の SEM 画像を Fig 1 に示す。それぞれ (a) は、文献を参考にして合成した Co ferrite の粒子、(b) は、合成方法を改善して、合成した粒子である。SEM 画像から (b) の合成方法のほうがより小さいサイズの粒子を得ることができたと確認した。

合成 2 以降の合成はすべて (b) の粒子を用いて行った。



(a) 3300 倍 15kV



(b) 200000 倍 15kV

Fig 1 合成した Co ferrite 粒子の SEM 画像

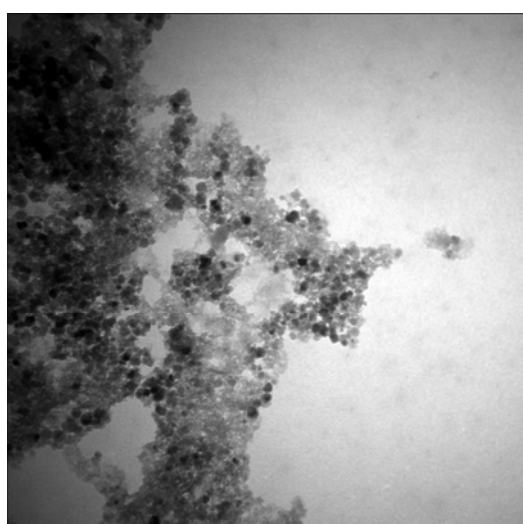


Fig 2 (b) TEM 画像 80000 倍 100kV

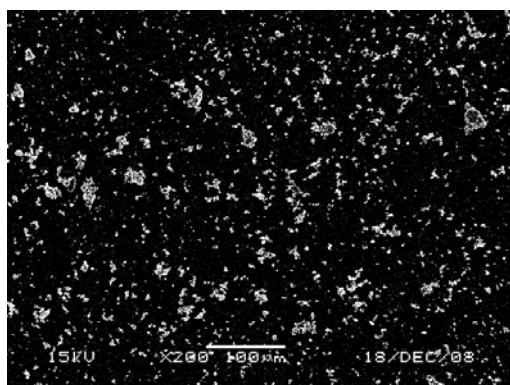


Fig 3 TiO<sub>2</sub>/Co ferrite

(b) の粒子を SEM より分解能の高い TEM を使用して確認し、Fig2 に示した。TEM 画像によって粒子の形状、サイズをより鮮明に確認できた。5 枚の TEM 画像からはっきり判断できる粒子の平均粒径は、約 28.4nm であった。なお、平均粒径の算出は、SEM 粒径測長ソフト Smile View を参考にした。

PEI/Co ferrite 粒子は Co ferrite 粒子の等電点で分散したため確認でき、TiO<sub>2</sub>/Co ferrite の粒子の SEM 画像は Fig 3 に示す。Smile View によって平均粒径は 10.40 μm であった。

#### 【今後の予定】

・ TiO<sub>2</sub>/Co ferrite 粒子の微細化  
合成方法の改善によって目的に近いサイズの粒子を合成することができた。今後更に粒子を微細化するために TTIP の使用量、焼成前の処理方法を考えている。

## ケイ素ポリマーを含む発光性微粒子の作製

### 1. 実験目的

ポリシラン構造を含む新規な複合微粒子を光化学反応を利用して作製し、その微粒子の化学構造や粒子サイズを制御して、発光性を持った微粒子を作製することを目的とした。

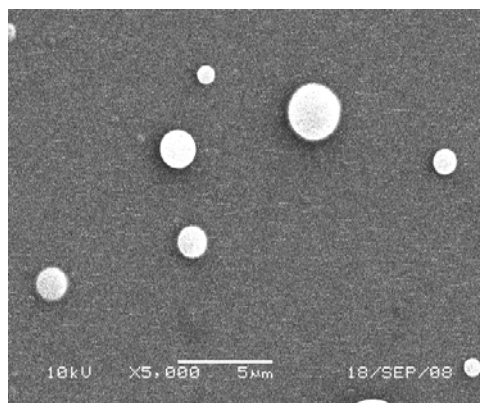
そこで、有機ポリシラン粉末の一種である poly(dimethylsilane) (PDMS) または poly(methylphenylsilane-co-diphenylsilane) (PSi) の YAG レーザー3 倍波によるレーザーアブレーションと反応性有機ケイ素化合物気体である Allyltrimethylsilane (ATMeSi) との光化学反応を利用して、複合球形微粒子を作製した。作製した微粒子は発光が観測でき、そのけい光波長は微粒子化により約 15nm 程度短波長シフトし、PSi の場合には Si の分岐構造に起因する可視領域の発光も観測できた。さらに照射条件を変化させると粒子サイズが制御できた。

### 2. 実験方法

空引きにより  $8.0 \times 10^{-5}$  Torr 以下の真空状態にした真空ライン中で、ATMeSi に対して凍結、脱気(5 分)、解凍をそれぞれ各 3 回ずつ行った後、真空蒸留を行い試料を調整した。 $1.0 \times 10^{-4}$  Torr 以下の真空状態で試料を四面十字セル内に ATMeSi を封入した。四面十字セル(縦 132 mm、横 132 mm)内のカバーガラス上に PDMS または PSi 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)を照射した。

### 3. 実験結果

真空状態でポリシラン粉末にレーザー照射を行った場合は膜が形成されたが、ATMeSi 雰囲気下で照射することで球形微粒子を作製することができた。また気体の封入量を増加させることで生成物の収量を増加させることができた。また得られた生成物の蛍光波長は両粉末とも約 15nm 程度短波長側にシフトしていることが確認できた。また PSi においては Si の分岐構造に起因できる可視領域の発光が見られた。





## 有機ケイ素/Co/Ge 複合微粒子の気相作成

### 【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。

### 【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

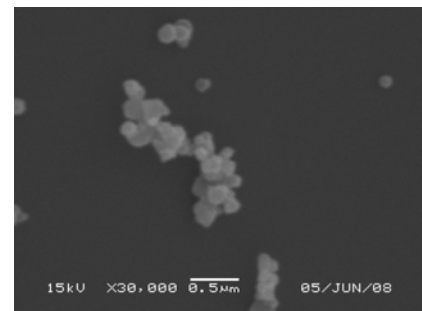
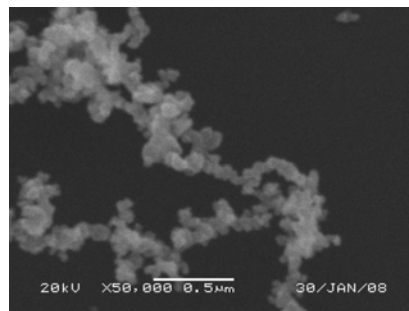
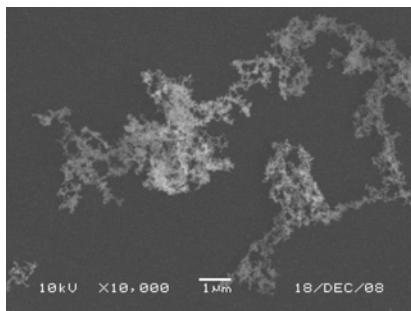
凹レンズを用いて光強度を変化させ生成物の形態を観測した。

照射条件

- ① YAG laser 355nm 310mW
- ② YAG laser 355nm + 凹レンズ  $f = -120 \text{ mm}$  210mW
- ③ YAG laser 355nm + 凹レンズ  $f = -40 \text{ mm}$  70mW

Table 1 平均粒径

| 光強度(mW)  | 310 | 210 | 70  |
|----------|-----|-----|-----|
| 平均粒径(nm) | —   | 60  | 120 |



① ×10,000

② ×50,000

③ ×30,000

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②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

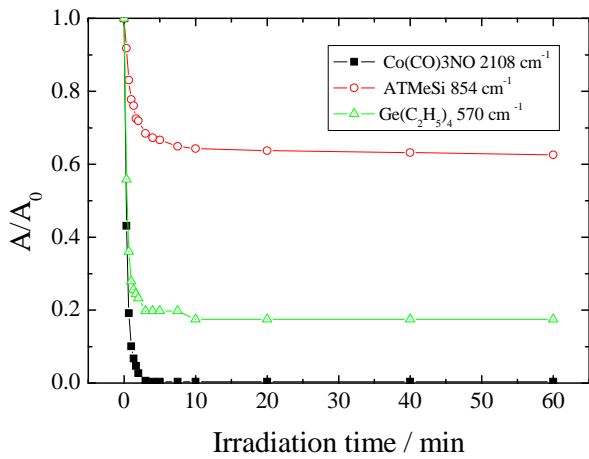


Fig.2 バンド強度変化  
( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{ATMeSi}$ )

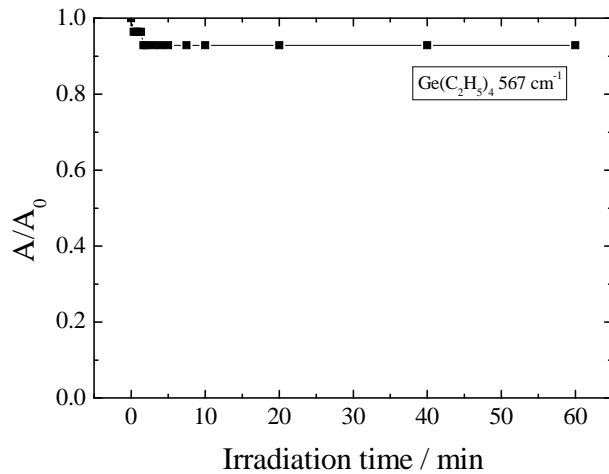


Fig.3 バンド強度変化  
( $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )

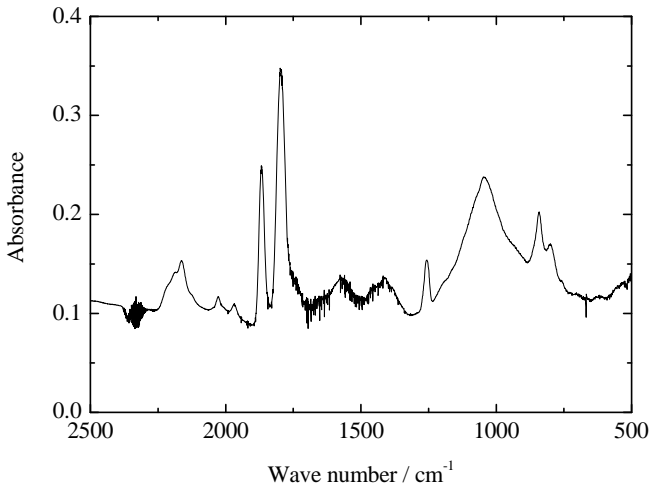


Fig.4 FT-IR スペクトル  
( $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO} + \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + \text{ATMeSi}$ )

|       | $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$<br>$2108 \text{ cm}^{-1}$ | $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$<br>$567 \text{ cm}^{-1}$ | $\text{ATMeSi}$<br>$854 \text{ cm}^{-1}$ |
|-------|---|--|--|
| Fig.2 | 3.1   | 1.38   | 0.29                                     |
| Fig.3 | -   | 0.01   | -  |

Table 2 反応速度 ( $\times 10^{-2} / \text{s}$ )

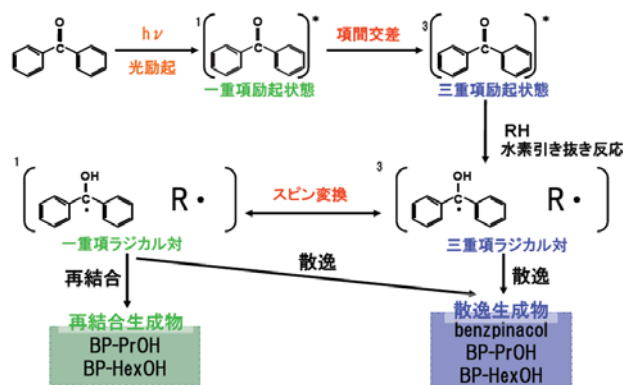
Fig.2、3 にバンド強度変化を Fig.4 に FT-IR スペクトル、Table 2 に反応速度を示す。まず  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  は照射開始 20 秒で約 60%が消費され、1 分でほぼ消費しつくされてしまった。YAG laser の光強度が 300mW と 70mW から強くしたため反応が開始直後から盛んに行われたためと考えられる。さらに、反応速度を見ると 2 成分系から 3 成分系へと試料を増やした場合でも  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の反応速度には大きな違いはなかった。これは  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  の反応が急速に起きているため、巻き込まれる側である 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。 $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 、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.3 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。また FT-IR スペクトルより、 $1852\text{cm}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$ ) と、 $1254\text{cm}^{-1}$ 、 $854\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ )、また  $1024\text{cm}^{-1}$  のアリル基の配位によるピークなどを比較すると  $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$  由来のピークが tydよくでていることから伺える。

## 高粘性アルコール溶媒中でのパルスマイクロ波による光反応制御

早瀬裕子

### 【緒言】

ラジカル対を經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、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ノンの光反応に対してパルスマイクロ波の効果を適用し、生成物の収量の変化を検討した。

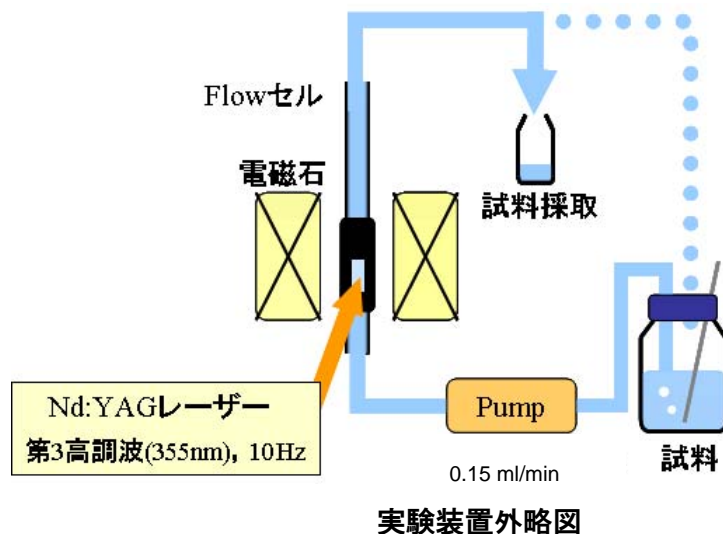


ラジカル対への磁場とマイクロ波の効果

### 【実験】

#### マイクロ波効果の測定

ベンゾフェノンを、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、パルスマイクロ波を発生させる ESR 装置中に以下の図のような flow 経路を組み、一定の流速下で溶液を送液しつつ 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。



#### パルスマイクロ波を用いた ESR 測定

上記と同様の装置を使い、パルスマイクロ波を用いて CIDEP (化学誘起動的電子分極) のスペクトルを測定した。

## 【結果と考察】

### マイクロ波効果の測定

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、各生成物の磁場とマイクロ波を同時に印加したときの相対収量を、磁場のみを印加したときの相対収量で割り算したものの ( $R(\text{microwave})$ ) のマイクロ波作用時間による違いを示した。どの時間においても散逸生成物であるベンズピナコールの相対収量がマイクロ波の印加により減少し、再結合生成物 (BPH-PrOH, BPH-HexOH) の相対収量が増加している傾向が観測された。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る。

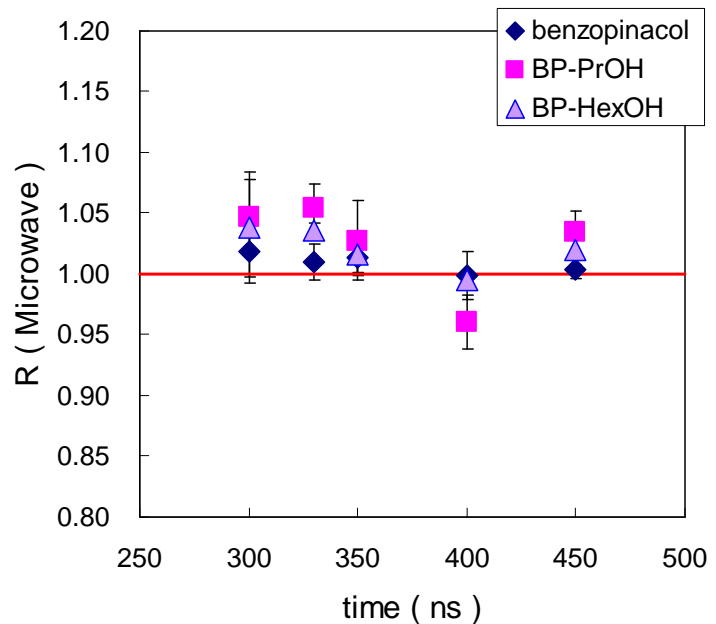


図 1 マイクロ波効果測定結果

図 2 に、ベンゾフェノンケチルラジカルの共鳴条件でのパルス ESR よる CIDEP スペクトルの測定結果をフーリエ変換したものを示した。

ESR 装置の Phase がずれている為に正確なスペクトルを測定することは出来ず、以前に CW の条件での時間分解 ESR で得られた CIDEP のスペクトルとも関連性を見出すことが出来なかった。

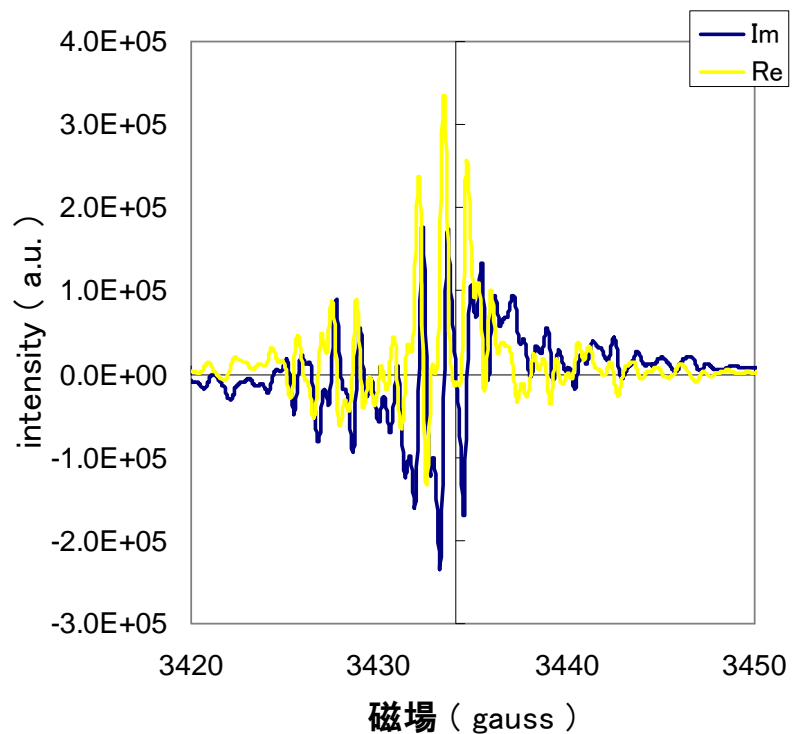


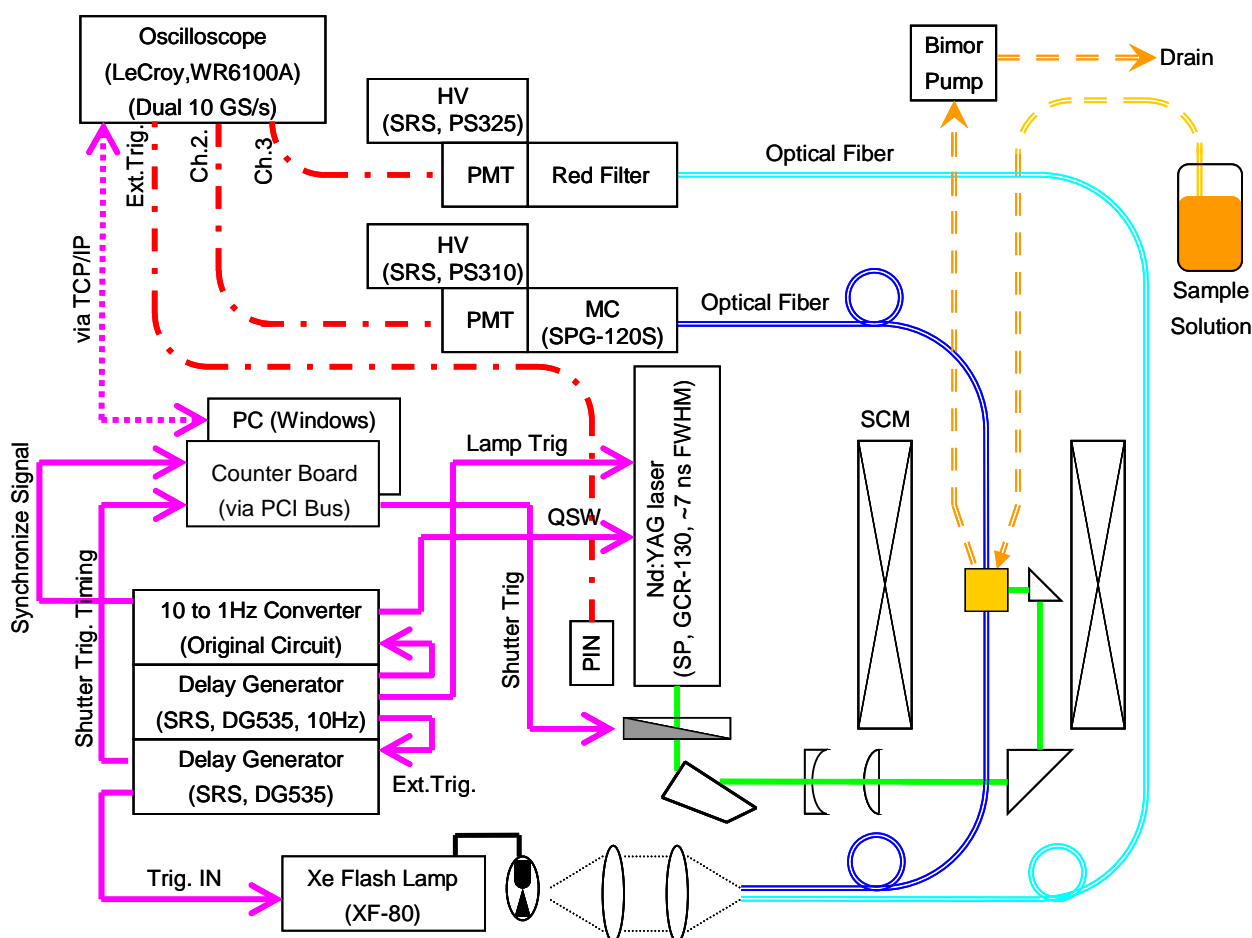
図 2 benzophenone ケチルラジカル共鳴条件での CIDEOP スペクトル

## 超伝導磁石を用いたナノ秒過渡吸収測定装置の開発

物質材料開発機構(NIMS)との共同研究において7 T級超伝導磁石(SCM)を用いた磁場効果測定用のナノ秒過渡吸収測定装置を作成し、その測定制御系開発したので紹介する。今回開発した装置では、超伝導磁石による磁場の印加を行うため、電磁石では得られない高磁場下での測定が可能である。印加できる最高磁場は若狭研の保有するパルスマグネット(~30 T)には及ばないものの、電磁石同様の高繰り返しの測定が可能である。つまり、過渡吸収の小さな資料であっても十分に積算できるため、磁場効果をS/Nよく測定できることが期待できる。

### 装置概要

作成した過渡吸収測定装置の概要をスキームに示す(Sc.1)。この測定系は、オシロスコープ及びシャッターをPCで制御する。埼玉大学のナノ秒過渡吸収測定装置と本質的に全く同じシステムである。測定系の同期シグナルの標準は内部トリガモード10 Hz駆動させたパルスジェネレータ(DG535)とした。違いの仔細は省略するが、PCおよびオシロスコープの処理能力、通信方式違いにより、オシロからの取得データ点数を5倍以上にできる(10kS)ことが、本システムの明確な利点である。また、バイモルポンプを送液ポンプとしたことで脈流の少ないよい送液が実現している。さらに、フローセルが直管タイプを用いるため、サンプルフローが迅速に行える。これら利点があるため、1Hzで測定することが十分に可能であり、高繰り返しの測定にも有利となる。



Sc.1 Schematic diagram of a transient absorption measurement system

測定制御系の開発は LabVIEW (NI, Ver.7/8.6)にて行った。基本的な測定機能に関しては現行の埼玉大のシステムと同様である。SCM の励磁速度が一般に遅いため、電磁石に比べて零磁場下と磁場下での測定に時間差を生じることを避けられない。そこで、基本的な測定制御に加えて1ショットごとの測定データおよび、その1ショットごとのレーザーエネルギーを記録・保存する機能を追加した。これにより、過渡吸収が励起光強度に比例する領域では、それぞれの測定データをそのショットの励起光強度を用いて補正することが可能である。

### 磁場効果の測定

今回開発した過渡吸収測定系を用いて、酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応に対する磁場効果の測定を予定している。この反応系に対する  $^{13}\text{C}$  標識化合物に関する磁気同位体効果(MIEs)については既報(中垣, 1985)がある。酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応は励起一重項状態からのエステル結合の光開裂から始まり、引き続いて起こる再結合反応または転移反応も高速( $\sim 10^{-10} \text{ s}^{-1}$ )であるとされている。これまで高速光化学反応に対する磁場効果に興味を持って本反応系の磁場効果を検討してきた。電磁石を用いた実験結果として、散逸ナフチルラジカルの収量に磁場効果を見出した(*n*-ヘキサン中)。図 1 にナフチルラジカルの吸収と帰属される 410 nm における過渡吸収の時間変化を示す。1.65 T の磁場下では 0 T での過渡吸収に比べてほとんど吸収強度が変わらず観測された磁場効果は明確でない。図 2 に示すとおり、磁場効果の磁場依存性も観測されたものの、十分に信頼できる結果とはできない。これは過渡吸収の吸収強度が比較的小さく、またレーザーの安定性が十分でなかったためと考えられる。SCM を用いることで磁場効果が大きくなることが図 2 から期待され、明確な磁場効果、として測定できることが期待できる。さらに、1 ショットごとの励起光強度の測定と合わせて、今回追加した機能を用いた測定で過渡吸収の絶対値に対する信頼度を上げることができ、相対ラジカル収量の絶対値に対する信頼度を改善できる。改善した測定法により、磁場効果の絶対値と高磁場までの磁場依存性を精度よく観測し、酢酸 1-ナフチルの光フリース反応に対する磁場効果の機構を明らかにしたい。

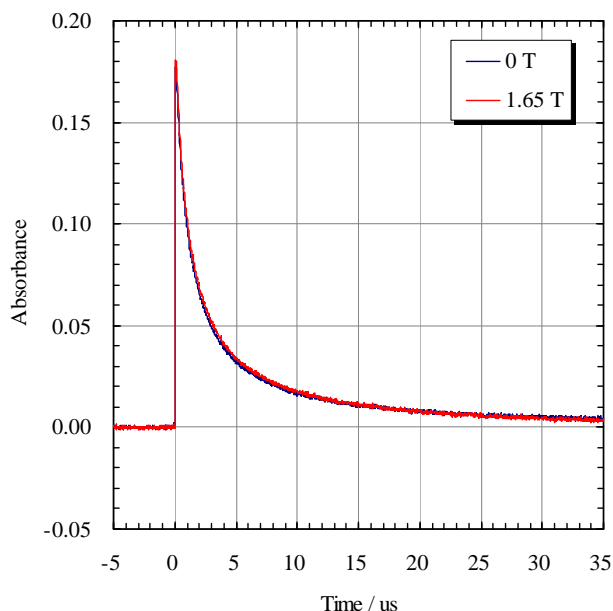


Fig.1 Time profile of transient absorption of naphthyl acetate at 410 nm in the absence and presence of magnetic field

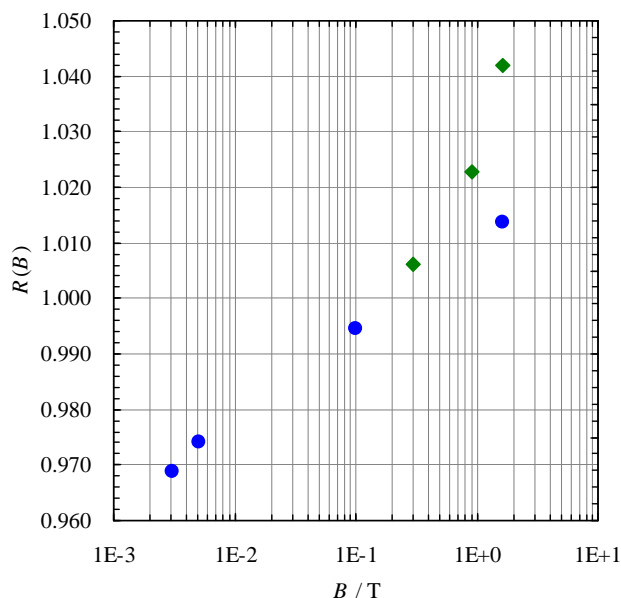


Fig.2 Applied field dependence of the magnetic field effects observed at 410 nm

$R(B)$  ( $= A(1 \mu\text{s}, B \text{ T}) / A(1 \mu\text{s}, 0 \text{ T})$ ) denotes a relative radical yield.

## イオン液体中でのベンゾフェノンによる水素引き抜き反応に対する磁場効果

B4 岡田 倫英

### [序論]

ベンゾフェノン(BP)は光励起により水素供与体から水素を引き抜き、ラジカル対を生成するという反応機構が知られている。この反応ではラジカル対機構で説明される磁場効果が観測されるが、その大きさは反応場の条件によって支配される為、イオン液体が通常の均一溶媒と異なる特性を持っているとするならば、均一溶媒中とは異なる磁場効果を観測することができるのではないかと考えられる。

これまで、イオン液体 (TMPA TFSI) 中でのチオフェノールからの水素引き抜き反応において、大きな磁場効果があらわれることが報告されている。しかし、イオン液体中でのフェノール(PhOH)からの水素引き抜き反応はまだ報告されていない。そこで本研究では、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測定し、チオフェノールでの系や均一溶媒中での系と比較することで、原子の置換によって磁場効果がどう変化するかを研究することを目的としている。

今回は、TMPA TFSI 中でのベンゾフェノンとフェノールの系においての高磁場までの磁場効果を測定したので、それについて報告する。

### [実験結果および考察]

#### (1) 過渡吸収スペクトルと decay 解析

ナノ秒過渡吸収装置 (励起波長 Nd:YAG laser 355 nm) を用い、TMPA TFSI 中での過渡吸収スペクトルを測定した (Fig.1)。520 nm における吸収は  $^3BP^*$  の  $T_n \leftarrow T_1$  吸収に帰属され、540 nm と 400 nm の吸収極大をそれぞれベンゾフェノンケチルラジカル(BPH $\cdot$ )、4フェノキシルラジカル(PhO $\cdot$ )の吸収であると帰属した。

TMPA TFSI にベンゾフェノンのみを溶かした条件での減衰曲線を Fig.2 に示す。これを解析することで  $^3BP^*$  の寿命は  $18 \pm 1 \mu s$  であると結論付けた。このことから  $^3BP^*$  に対する TMPA TFSI の反応性は非常に低いと考えられる。

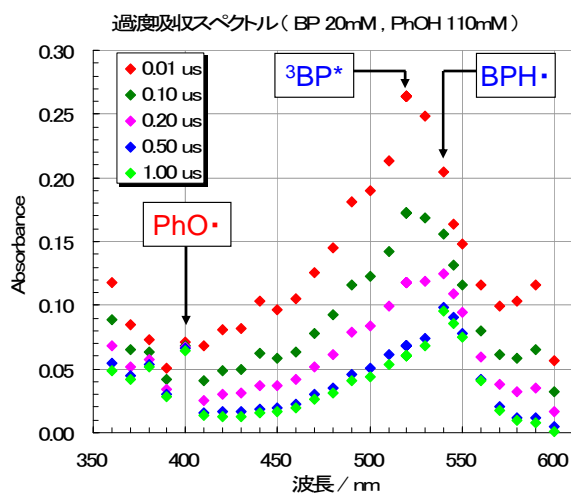


Fig.1

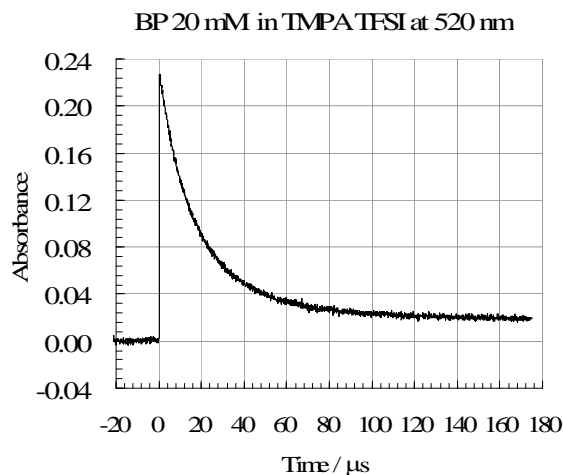


Fig.2

フェノールの濃度を変化させ得られた減衰曲線について解析を行い、その結果をプロットし(Fig.3)、励起三重項ベンゾフェノンとフェノールとの反応速度  $kq$  を求めた。

$$k_{obs} = 5.8 \times 10^7 [\text{PhOH}] + 5.2 \times 10^4$$

反応速度は  $kq = 5.8 \times 10^7 [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$  であった。

(2) TMPA TFSI 中での BP と PhOH の水素引き抜き反応における磁場効果

BP と PhOH の濃度をそれぞれ 20 mM、110 mM として測定を行った結果を以下に示す。ここで  $R(B) = Y(BT) / Y(0T)$  であり、各生成物のゼロ磁場に対する B T での相対収量 ( $R(1 \mu\text{s}, B)$ ) を示した。

誤差が大きいいため、1.7 T 以下の領域 (Fig.4) では有意な結果は出なかったものの、低磁場領域で増加し、高磁場領域では減少している傾向がある。

Fig.5 にパルスマグネットを用いてさらに高磁場まで測定した結果を示した。明らかな磁場効果を観測することが出来たが、 $^3\text{BP}^*$  の減衰曲線が低磁場で測定したもの(Fig.3)と比べて、明らかな差異を生じてしまった ( $k_{obs} = 3.4 \times 10^6 [\text{s}^{-1}]$ )。これは、パルスマグネットは冷却のために 5 °C の冷却水を用いている為に測定溶液が冷却され、溶液の粘性が上がるにより反応速度が遅くなってしまった為であると考察した。

また、観測された磁場効果は  $\Delta g$  機構である可能性がある。BPH $\cdot$  ( $g=2.0030$ ) と PhO $\cdot$  ( $g=2.0048$ ) は  $g$  値の差が小さいため、より高磁場で無いと  $\Delta g$  機構による磁場効果は飽和しないと考えられる。

[今後の予定]

- ・ パルスマグネットの冷却水の温度を上げて測定する。
- ・ 磁場効果についてデータの精度を上げるため、測定回数を増やす。
- ・ より高磁場 (30 T) まで測定することで、磁場効果の機構を明らかにし、チオフェノールの結果と比較する。

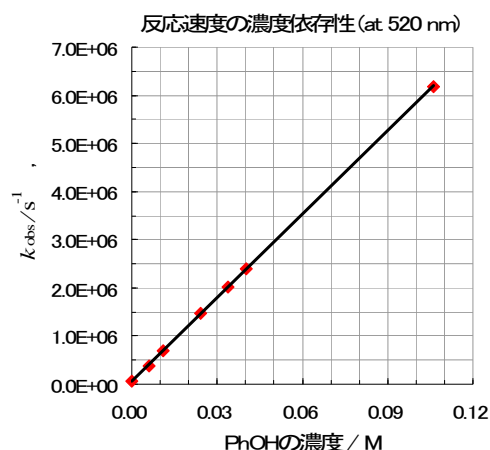


Fig.3

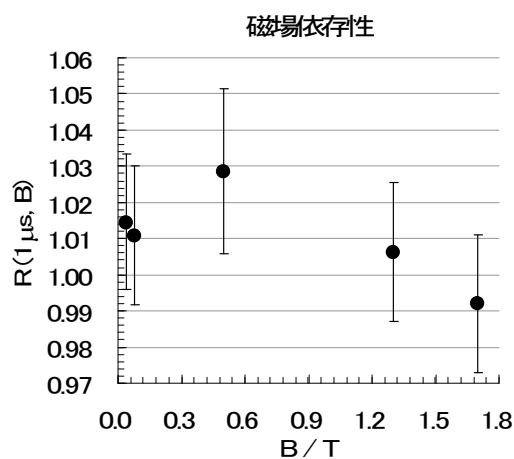


Fig.4

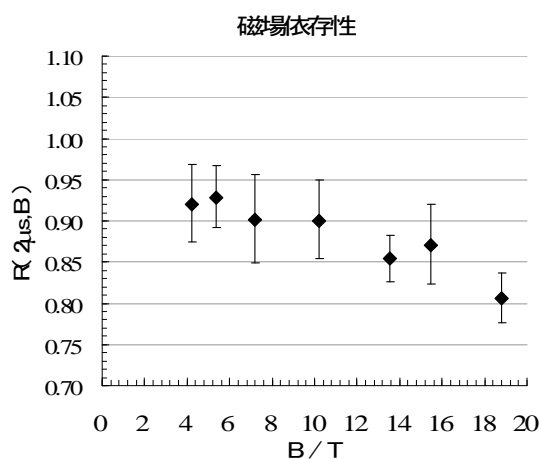


Fig.5



## チオベンゾフェンの光還元反応に対する磁場効果

【序】ベンゾフェンの光還元反応は顕著な磁場効果を示し、スピン化学の基礎理論の確立の発展に大きく寄与してきた。ベンゾフェン(BP)の同族体であるチオベンゾフェン(Fig1)も同様の反応性を示すとされるが、これまでの研究において磁場効果の観測例はない。また、チオベンゾフェンは拡散律速で自己消光を起すため光反応を直接観測しにくく、その光反応の報告例も少ない。そこで本研究では、反応環境場におけるチオベンゾフェンとチオフェノールの反応性の検討とその磁場効果測定を行った。

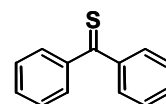


Fig 1.チオベンゾフェン (TBP)

## 1. チオベンゾフェンとチオフェノール(PhSH)の反応性

## 1.1 イオン液体 TPA TFSI 中における TBP/PhSH の反応の検討

Fig2 に TBP(2mM)/PhSH(0, 160mM)の TPA TFSI 溶液の過渡吸収スペクトル, Fig3 に 380nm における過渡種の減衰挙動, Fig4 に 515nm における過渡種の減衰速度の PhSH 濃度依存性を示す。

515nm における吸収は  $^3\text{TBP}^*$  の  $T_n \leftarrow T_1$  に帰属される<sup>1)</sup>。PhSH を添加した溶液では、 $^3\text{TBP}^*$  の減衰速度は増加し(Fig 4), 380nm に吸収を持つ長寿命の過渡種が確認された(Fig3)。

これらの結果と BP/PhSH の TPA TFSI 中における報告<sup>2)</sup>、及び BP と TBP の反応の類似性を考え合わせると PhSH を添加した溶液中では以下に示す様な TBP の PhSH からの水素引き抜き反応が起き、PhSH 存在下では 390nm 以下に吸収を持つ  $\text{TBPH}\cdot$  が生じていると予測される。

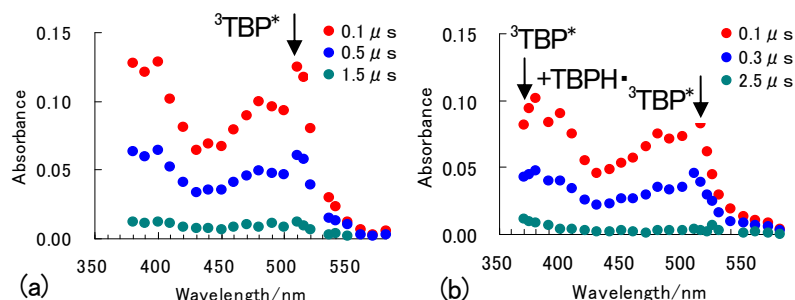
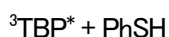
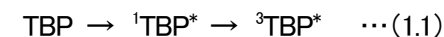


Fig 2. TPA TFSI 溶媒中における TBP(2mM)の過渡吸収スペクトル (a) PhSH(0mM) (b) PhSH(160mM)

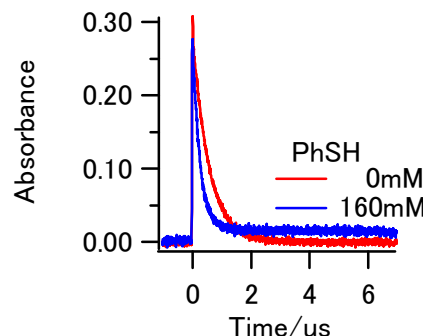


Fig 3. 380nm における TBP/PhSH の TPA TFSI 溶液の過渡種の減衰

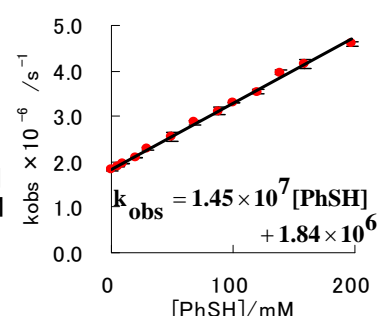


Fig 4. 515nm における過渡種の減衰速度の[PhSH]依存性

## 1.2 SDS ミセル水溶液中における TBP/PhSH の反応の検討

Fig5 に SDS ミセル(160mM; 球状ミセル濃度 2.5mM)水溶液中における TBP(2mM)/PhSH(0, 24mM)の過渡吸収スペクトル, Fig6 に 380nm 及び 515nm における過渡種の減衰挙動を示す。

TPA TFSI 中の結果と同様, $^3\text{TBP}^*$  の  $T_n \leftarrow T_1$  吸収が観測され、PhSH 存在下では $^3\text{TBP}^*$  の  $T_n \leftarrow T_1$  吸収の消失に伴い 450nm 及び 400nm 以下に吸収を持つ過渡種の生成が確認された。

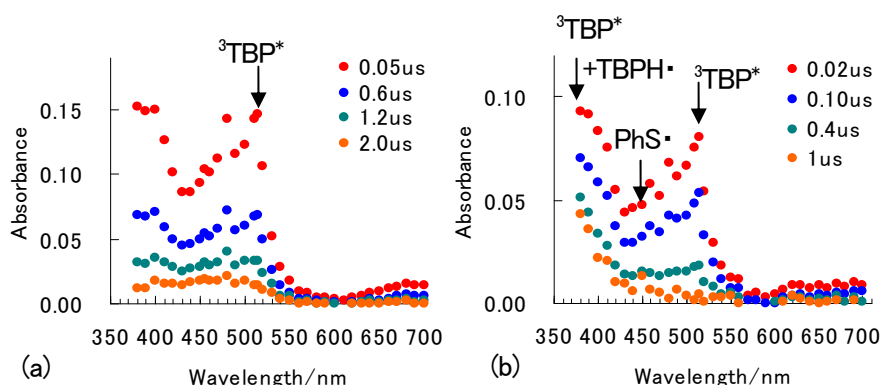


Fig 5. SDS ミセル(160mM)水溶液中における TBP(2mM)の過渡吸収スペクトル (a) PhSH(0mM) (b) PhSH(24mM)

また、Fig6 に示すように PhSH 存在下では  $^3\text{TBP}^*$  の減衰速度は増加した。以上の結果から、TBP/PhSH のミセル水溶液中においても式 (1.1)(1.2) に示す反応が起きていると考えられる。

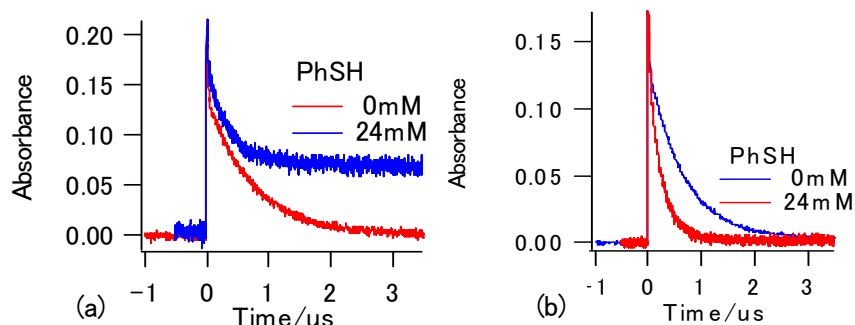


Fig 6. TBP(2mM)の SDS ミセル(160mM)水溶液中の過渡種の減衰 (a) 380nm (b) 515nm

## 2. TBP の PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果

TBP(2mM)/PhSH(200mM)の TMPA TFSI 溶液及び TBP(2mM)/PhSH(25mM)の SDS ミセル(160mM)水溶液の磁場効果測定結果を Fig7 に示す。

はじめに、各溶媒中における磁場効果について検討する。TMPA TFSI 溶液中の TBP/PhSH の反応では、誤差は大きいものの  $R(B)$  は  $B < 0.5\text{T}$  では磁場の増加に伴い減少し、 $B \geq 0.5\text{T}$  では飽和する挙動を示している。また、 $R(B) < 100\%$  であることから、TBP/PhSH の反応では  $\Delta g\text{M}$  による磁場効果が発現すると考えられる。一方、ミセル水溶液中の TBP/PhSH の反応では、 $B < 0.3\text{T}$  では磁場の増加に伴い  $R(B)$  は増加し、 $B \geq 0.3\text{T}$  では  $R(B)$  は磁場の増加に伴い減少している。しかし、誤差を含めると、ミセル水溶液中の  $R(B)$  の磁場依存性の挙動については確定的なことは現時点では断言できず、今後、より高磁場下での測定を行う必要性があると考えられる。

次に、反応環境場と磁場効果の相関について検討する。なお、今回は TMPA TFSI 中における磁場依存性の結果が誤差を含めて有意である  $B \geq 0.5\text{T}$  の結果について考察する。TBP/PhSH の反応が BP/PhSH と同様とすると、その機構は Fig8 に示した機構であると予測できる。SDS ミセル水溶液中では TMPA TFSI 中ほど磁場効果は観測されなかった。380nm における散逸ラジカル収量は TMPA TFSI 中よりも SDS ミセル溶媒中のほうが大きい (Fig3, Fig6(a)) という 2 つの結果から、TMPA TFSI の構造は SDS ミセル水溶液よりもラジカル対の散逸を抑制する構造、すなわち ①

TMPA TFSI の cage 内のマイクロな粘性の粘度は SDS 球状ミセル内の粘度よりも高粘度である ②TMPA TFSI の cage 壁は SDS 球状ミセルの cage 壁 よりも硬い という 2 つの特徴を有した構造ではないかと考えられる。

【今後の予定】

- 1) 高磁場における、SDS ミセル水溶液中 TBP/PhSH の反応の磁場効果測定
- 2)  $B < 0.1\text{T}$  の領域における TMPA TFSI 中の TBP/PhSH の反応の磁場効果測定
- 3) 高粘性 (72cP 程度の粘度の溶媒) 溶媒中における TBP/PhSH の反応の磁場効果測定

【参考文献】

- 1) Andraej Maciejewski, Chem.Rev.93(1993)67
- 2) Masanobu Wakasa, J.Phys.Chem B. 111(2007)9434

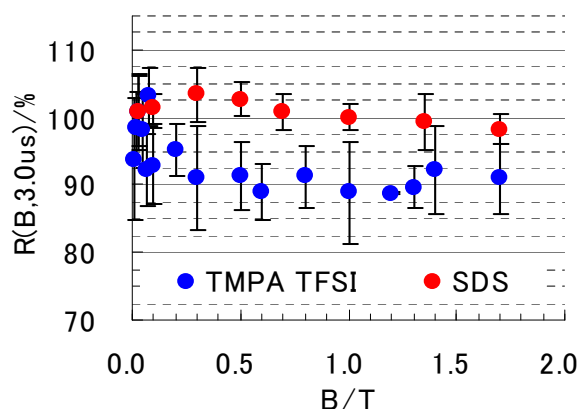


Fig 7. 各溶液中の磁場依存性

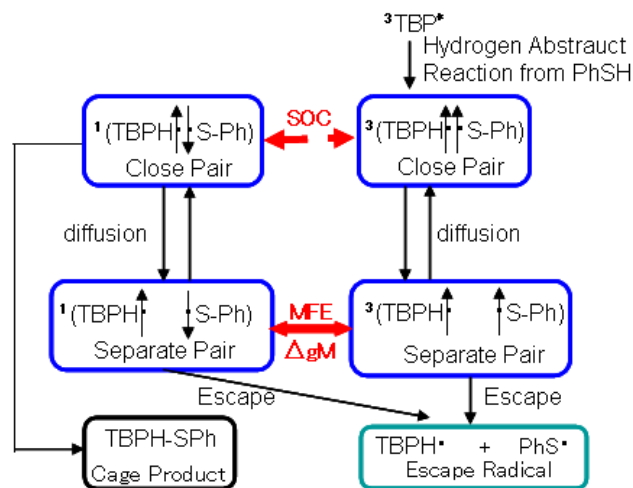


Fig 8. TBP/PhSH の反応機構と磁場効果

# 1. ベンゾニトリル中でのポルフィリン-キノンの光誘起電子移動反応に対するアルコール添加の効果

矢後友暁

[序] 電子移動反応は、最も基本的な化学反応の一つであり、これまで多くの研究がなされている。生体系においては、電子移動反応がエネルギー変換過程や情報伝達において重要な役割を担っている。例えば、光合成反応中心においては電子移動に必要な機能分子は、周囲のタンパク質と水素結合などの比較的弱い非共有結合により固定されており、電子移動反応が効率よく行われる。しかし、このようなたんぱく質が電子移動反応にどのような影響を与えるかは明らかにされていない。

本研究では、溶液中の分子間電子移動反応に対する溶質-溶媒間の水素結合が、電子移動反応速度にどのような効果を与えるかを明らかにすることを目的とした。

[実験] 図1に本研究で用いた光誘起電子移動反応系の反応スキームを示す。励起三重項状態の亜鉛ポルフィリン(ZnTPP)よりデュロキノン(DQ)への電子移動反応が進行し、ZnTPP カチオンラジカルおよびDQアニオンラジカルが生成する。ナノ秒過渡吸収測定により、励起三重項状態のZnTPP の減衰を観測し、擬一次反応である電荷分離過程の反応速度を評価した。溶媒にはベンゾニトリルを用いた。ZnTPP、DQを含むベンゾニトリル溶液にエタノールを添加し、電子移動反応速度のエタノール濃度依存性を観測した。

[結果と考察] 図2に実験から得られた電子移動反応速度のエタノール濃度依存性を示す。エタノールがない場合での電子移動反応速度は、比較的遅く、電子移動反応速度が拡散律速ではないことがわかった。これは、反応の自由エネルギー(-ΔG)が0に近いためである。エタノールを添加することにより電子移動反応速度は増加した。

電子移動反応速度のエタノール濃度依存性をマーカスの電子移動反応理論を用いて解析した。キノナンイオンラジカルとアルコールは極性溶媒中であっても水素結合錯体を生成することが知られている。この水素結合はキノナンイオンラジカルを安定化するため、-ΔGが増加することが予測される。しかし、-ΔGの変化だけでは、観測された反応速度のエタノール濃度依存性を再現できなかった。(計算される電子移動反応速度のエタノール濃度依存性は実験結果より大きい)。そこで、-ΔGに対するエタノールの効果と同程度再配向エネルギーが増加すると仮定してマーカスの式により計算したところ、実験結果をよく再現した。

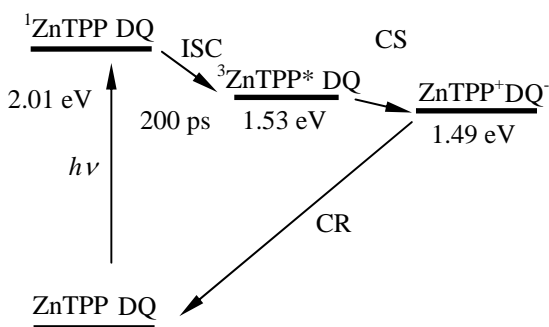


図1 反応スキーム

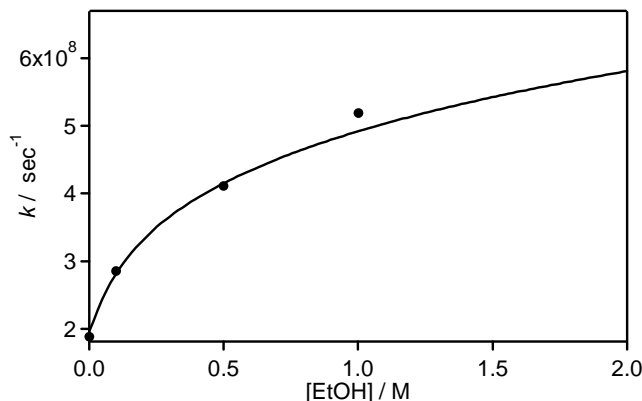


図2 実験から得られた電荷分離速度のエタノール濃度依存性(●)と計算値(実線)

## 2.イオン液体中で観測される光化学反応の磁場効果の溶媒粘度依存性

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。本研究では、これまでいくつかのイオン液体中で得られた磁場効果をシミュレーションすることにより、イオン液体の反応環境場としての特性を明らかにすることを目的とした。

[方法] これまで得られている磁場効果のデータを統計リュービル方程式 (SLE) を用いたシミュレーションにより再現することで、イオン液体中の反応場を評価した。シミュレーションにおいては、分子の並進拡散運動は単純なブラウン運動と仮定し、二つのラジカルのスピン-スピン相互作用、スピン緩和、再結合反応を考慮した。イオン液体の局所構造を考慮するために、二つのラジカルが半径  $R$  を持つ球形の空間に閉じ込められているという条件を加えた。 $R$  および球形の空間からの散逸する確率を変化させることにより実験結果の再現を試みた。

[結果と考察] イオン液体中で観測された磁場効果の大きさは、イオン液体のマクロな粘性と相関しており、粘度が高いほど大きな磁場効果が観測されている (図1)。SLE 解析より、これらの磁場効果は、 $\cdot g$  機構と  $\delta g$  による横緩和機構により説明されることがわかった。TMPA TFSI 中での磁場効果は、ケージモデルを用いることにより再現されている (図2)。これまでの SLE 解析より、次のようなことがわかった。

1. 磁場効果曲線の形は、ケージの半径  $R$  に強く依存する。
2. 磁場効果の大きさは、半径  $R$  およびケージからの散逸速度に依存する。
3. ケージからの散逸速度を変えて、シミュレーションした場合、磁場効果曲線の大きさはあまり変わらず、磁場効果の大きさが変化する。

実験結果においては、溶媒粘度により磁場効果の大きさは変化しているが、磁場効果曲線の形はあまり変化していない。SLE 計算では、ケージの大きさを変えずに、ケージからの散逸速度を変化させることにより実験結果が再現された。これは、ケージの強さがイオン液体の種類によって異なることを示している。

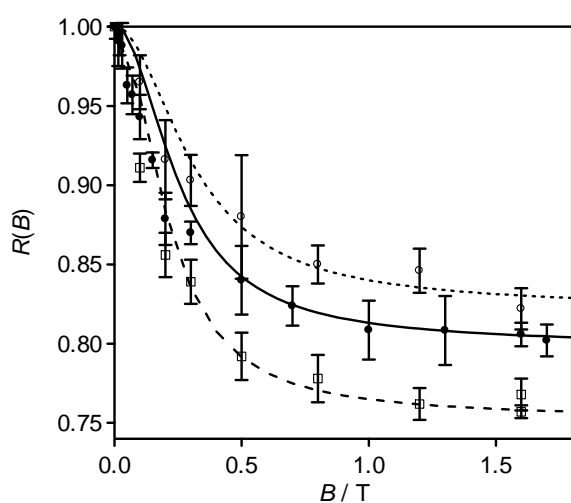


図1 粘度の異なるイオン液体中で得られた磁場効果と計算値(実線)

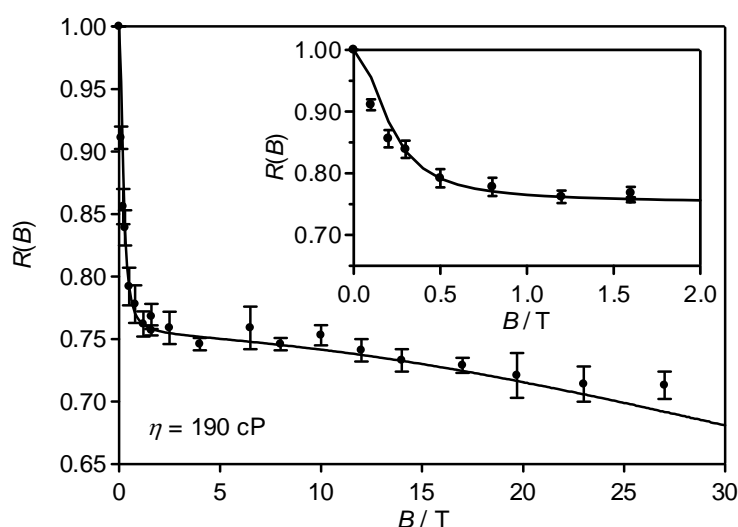


図2 イオン液体PP13TFSI中で得られた磁場効果曲線(●)と計算値(実線)