

第 13 回 若狭研究室

夏の研究会

2009 年 9 月 5 日

於：鬼怒川ロイヤルホテル

2009 年 9 月 5 日

於：鬼怒川ロイヤルホテル

参加者

坂口 喜生 (理研)
浜崎 亜富 (信州大 助教)

若狭研 OB&OG
前山 智明
早瀬 裕子

若狭研
若狭 雅信 (教授)
矢後 友暁 (助教)

学生

神戸 正雄 (D3)
田中 深雪 (D1)
阿部 俊貴 (M1)
岡田 倫英 (M1)
岩崎 祿代 (B4)
岩見 法之 (B4)
松井 弘貴 (B4)

発表プログラム

1. 有機EL素子発光の磁場効果研究のモチベーション

坂口 喜生 (理研)

2. (講演タイトル未定)

浜崎 亜富 (信州大 助教)

3. ナノ秒過渡吸収法による光誘起電荷分離過程に対する水素結合効果の研究

矢後 友暁 (助教)

～休憩～ (10分)

4. イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応

岩崎 祿代 (B4)

5. ミセル水溶液中での磁場とマイクロ波を用いたベンゾフェノン光反応の制御

岩見 法之 (B4)

6. メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内での光化学反応における磁場効果

松井 弘貴 (B4)

7. 磁性光触媒の合成とその光反応

阿部 俊貴 (M1)

～休憩～ (10分)

8. 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 (M1)

9. チオベンゾフェノンの光還元反応に対する磁場効果をプローブとしたイオン液体とミセル水溶液中の局所構造内の反応場の比較

田中 深雪 (D1)

10. 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と反応初期中間体の動的挙動の解明

神戸 正雄 (D3)

有機EL素子発光の磁場効果研究のモチベーション
理研 坂口喜生

有機EL (electroluminescence)素子の通電発光は、有機半導体内に生成した正負のキャリアの電荷再結合による励起子生成による。両キャリアは別な電極から注入されるため、発光層内で形成されるキャリア対（ラジカルイオン対）に初期スピン相関は存在しない。このため、溶液相での散逸ラジカルによる磁場効果と同様のふるまいが期待される。つまり、一重項収量は基本的には25%であり、 Δg 機構を無視すれば、外部磁場を作用させると三重項±1状態にあるラジカル対からの変換が阻害され、発光強度は減るはずである。また、有機EL材料の機能的側面から見ると、高発光効率を達成するためには、消光などの妨害を受けないよう、速やかに電荷再結合が起き、速やかに発光することが望ましい。これは、キャリア対は無駄に長生きして磁場の作用を受けるより電荷再結合すべきだ、ということの意味し、「良い有機EL材料は磁場効果を示さない」という予想になる。何か、スピン化学を自己否定するようで嫌な感じだった。

ところが、Alq₃やPPVと言った、典型的な蛍光性有機EL材料は、外部磁場の作用により発光強度が増加し、それも無視し難い大きさだった。つまり、初期予想をすべて裏切るふるまいをした。磁場効果が逆になる理由は、注目する一重項生成物が励起状態であるため、一重項生成物が基底状態の場合と異なり、一重項生成物の生成速度が三重項生成物の生成速度より遅いと考えれば、合理的に解釈できる。しかし、この事実は零磁場下では一重項収量が25%より小さく、三重項状態に逃げ出していることを意味する。そうであれば、ますますスピン変換する時間を与えるべきではないことになる。取り上げた材料は優れたEL材料でないと切り捨てれば問題はないが、長年優れた材料として知られてきた物質であり、別な説明が必要と考えた。

別な実験的事実として、発光強度の磁場効果は有機EL素子の駆動電圧を上げると小さくなることを見いだされていた。これは、電場によるキャリア移動速度が上昇した結果、キャリア対の寿命が短くなったと解釈することでできそうだが、マイクロ秒の速度の変化で、ナノ秒（以下のはずの）キャリア対の寿命の変化を議論するのは無謀である。また、作り立てのEL素子に通電していくと発光強度は増加しやがて一定となり、長期的には劣化により減少していく。この発光の初期増加過程において、我々は発光強度に対する磁場効果も通電とともに大きくなることを見いだした。もし、この磁場効果の増加がキャリア対の寿命の増加によるものなら、電荷再結合が遅くなることを意味するので、実験結果のような正でなく、負の相関が現れてよいはずである。

このように、有機EL系では溶液中の磁場効果のメカニズムの大枠は同じでも、詳細になると再考が必要だった。有機ELの発光は、溶液系と比較すると、1) 初期状態は散逸ラジカルと同様初期スピン相関がない、2) 一重項生成物は、三重項と同じく励起状態なため、一重項の方が不利という特徴がある。さらに、3) 電荷は分子間をホップして移動し、溶液中の様にラジカルイオンそのものが移動することはない。この3番目の特徴が磁場効果にどのような影響を与えるかが問題になる。最初に分かるのがホップ毎に核スピン状態が変わっ

てしまうことで、溶液中の縮重電子移動反応（同一分子間の電子移動反応）と同様である。これは、磁場効果の大きさや磁場依存性を少々変える可能性はあるが、（溶媒自身が反応試材とかでない限り）劇的な変化は生じないはずである。

そうこうしているうちに、E L 発光に対する共鳴マイクロ波の効果および磁場効果が電圧遮断後に大きくなることを見いだした。後者は電圧を突然下げても磁場効果が大きくなるのが新たな知見である。これらの結果から、電圧が直接的にキャリア対のダイナミクスに関わるパラメータを左右していることが推測された。しかし、これまでに考えたメカニズムでは磁場効果の変化を説明できない。そこで思い出したのが交換相互作用である。

溶液中の連結ラジカル対では、ラジカル間距離が近すぎると磁場効果が現れない。これはラジカル間に働く交換相互作用は距離が短くなると増大し、一重項と三重項状態が分裂しエネルギー差が生じ、変換に必要なエネルギーが環境から得られなくなるためである。連結ラジカル対では、磁場効果の大きさは鎖長でほぼ決まるが、E L 系では交換相互作用の大きさが電圧依存するのではないかと仮定した。有機半導体系でディップのある HFC-J 型の磁場依存性が現れることは既に生駒らにより示されており、スピン変換が進みうる程度の交換相互作用があることは確認できた。後はこれが電圧依存すれば、観測された結果を説明できる。

E L 材料に光を当てると、発光と逆のプロセスによりキャリアが生成し、それらが再結合して再び光る現象があり、これを当たり前だが P L (photoluminescence) という。この実験を E L 材料に電場をかけた状態で行うと、電場を切った後に発光が見られることがあり、電場誘起遅延発光という。これは励起子の寿命より長い時間電場をかけておいても観測され、キャリアが電場で再結合できずに固定される場合があることを示している。特に、電場によって交換相互作用が増加すると主張する論文も見つかった。

これで、駆動電圧が高くなると磁場効果が小さくなる現象、電圧遮断後のマイクロ波と磁場効果の増大は説明できる。後は通電初期の効果も同様に説明できるかであるが、実は交換相互作用を思い出した理由が距離依存性だった。通電とともに（平均的）ラジカル間距離が伸びるとすれば、磁場効果が大きくなるのは交換相互作用で説明できる。そして、ラジカル間距離が伸びるのであれば、再結合可能範囲が広がることになる。つまり、発光強度の増加に直接結びつく変化である。この様に、多種類の実験結果を「交換相互作用」という観点から、統一的に説明できることが分かった。現在は、これを実証する実験を遂行中である。

そして現在の推論が、「良い E L 材料とは遠距離からの電荷再結合が可能な物質」である。電荷再結合の速さを考えれば、最終的には「良い有機 E L 材料は磁場効果を示さない」はずだが、磁場効果の研究は E L 材料の性能向上に積極的に使いうる手法だと感じている。

References

Y. Iwasaki, T. Osasa, M. Matsumura, Y. Sakaguchi, and T. Suzuki *Phys. Rev. B*, 2006, 74, 195209.

Y. Sakaguchi, Y. Iwasaki, H. Okimi, K. Fukuno, M. Asahi and M. Matsumura *Mol. Phys.*, 2006, 104, 1719-1725.

Hiroshi Okimi, Yoshio Sakaguchi, Kohei Asada, and Masahiko Hara *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2008, 81, 469-477.

Hiroshi Okimi, Masahiko Hara, Kohei Asada, and Yoshio Sakaguchi *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2009, 48, 061502.

ナノ秒過渡吸収法による光誘起電荷分離過程に対する水素結合効果の研究

矢後友暁

【序】 生体内の電子移動反応系においては、電子受容体、供与体などの機能分子が水素結合を介して固定され、効率のよい電子移動反応が進行する。しかし、電子移動反応に対する水素結合の効果を実験的に明らかにした報告は皆無である。マーカス理論より、電子移動反応速度の活性化エネルギーは、反応の自由エネルギー ($-\Delta G$) と再配向エネルギー (λ) に依存する。電気化学的な測定および時間分解電子スピン共鳴測定より、水素結合により $-\Delta G$ および λ が変化することが明らかにされている [1]。そこで、本研究では、 $-\Delta G$ と λ に対する水素結合の効果が実際の電子移動反応速度にどのような影響を与えるかを明らかにするため、ナノ秒過渡吸収法を用いて溶液中の分子間電荷分離過程に対する水素結合効果を検討した [2]。

【実験】 電子受容体にはデュロキノン (DQ)、電子供与体に亜鉛テトラフェニルポルフィリン (ZnTPP)、溶媒にベンズニトリル (PhCN) を用いた。ZnTPP を光励起 (励起波長: 532 nm) することによって生成する励起三重項状態 ZnTPP と DQ 間の光誘起電荷分離過程をナノ秒過渡吸収法により観測した。DQ アニオンは、PhCN 中でアルコールと水素結合錯体を形成することが報告されている [3]。試料溶液にメタノール (MeOH)、エタノール (EtOH)、1-プロパノール (1-PrOH) を加えることにより、電荷分離過程の反応速度定数 (k_{CS}) に対する水素結合効果を評価した。

【結果】 Figure 1 にナノ秒過渡吸収測定から得られた k_{CS} に対するアルコール濃度依存性を示す。試料溶液にアルコールを加えたところ k_{CS} の値が増加し、電荷分離が促進されることがわかった。また、 k_{CS} のアルコール濃度依存性は、アルコールの種類に依存することがわかった。同様の実験を、アルコールの代わりにアセトニトリルを用いて行ったところ、顕著な k_{CS} の変化は観測されなかった。

【考察】 得られた結果をマーカスの電子移動反応理論に基づいて解析した。古典的なマーカス理論より、電子移動反応速度 (k_{et}) は、頻度因子 (Z)、反応の自由エネルギー (ΔG)、再配向エネルギー (λ)、温度 (T) に依存する。

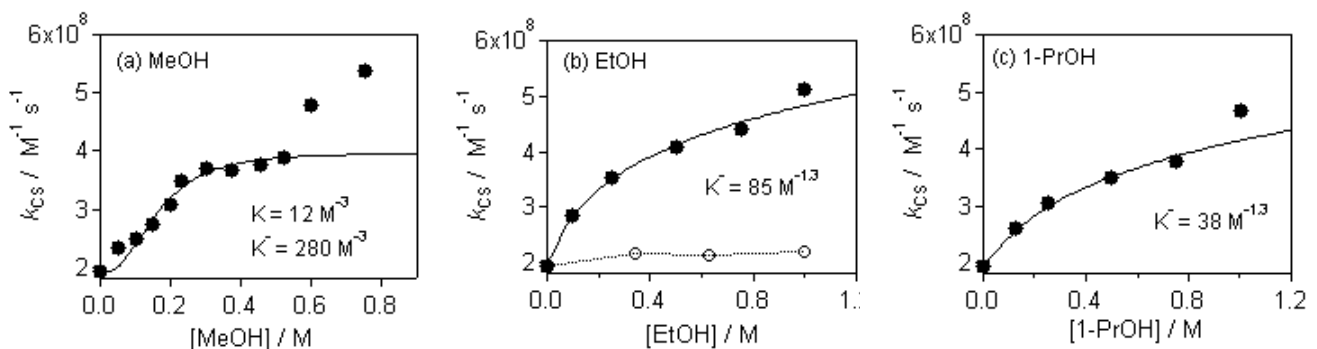


Figure 1: Alcohol (filled circles) concentration dependences of k_{CS} observed for ZnTPP-DQ system in PhCN obtained with (a) Methanol, (b) Ethanol, and (c) 1-propanol (1-PrOH). Solid lines show calculated results. Empty circles in (b) shows the similar data obtained with acetonitrile.

$$k_{\text{et}} = Z \exp \left\{ -\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}} T} \right\} \quad (1)$$

このうち、実験条件から Z と T は変化しないと考えられる。キノンアニオンとアルコールは水素結合錯体を生成し、 ΔG を変化させることが知られている。しかし、実験結果は、水素結合錯体生成による ΔG の変化だけでは説明できなかった。これは、 λ が、水素結合錯体の生成により増加していることを示唆している。そこで、 ΔG と λ の変化を水素結合錯体生成に対する平衡定数を用いて Nernst の式から見積もった。

$$-\Delta\Delta G = \lambda_{\text{HB}} = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1 + K^- [\text{Alcohol}]^n}{1 + K [\text{Alcohol}]^n} \right) \quad (2)$$

ここで、 K と K^- はそれぞれ中性およびアニオンのキノンに対する平衡定数である。また、 n は、一つの水素結合錯体に関与するアルコール分子の数である。Figure 1 の実線で示されるように、このモデルにより実験結果はよく再現された。

Figure 2 に、本研究での化学平衡と電子移動反応のスキームを示す。電子移動反応は、太矢印のように進行し、点線で示された経路では進行しない。これは、今回用いた反応系においては、電子移動反応速度より、水素結合錯体生成速度が速いためである。電子移動反応が起こっている間も、常に化学平衡が保たれていると考えられる。このため、 ΔG と λ の変化が式(2)により評価できたと考えられる。解析結果より、このような条件では、 ΔG だけではなく、 λ に対する水素結合効果も、水素結合錯体生成に対する平衡定数から評価できることを示している。このような水素結合の効果は、マーカスの正常領域および逆転領域のどちらの条件においても、電荷分離を促進すると考えられる。

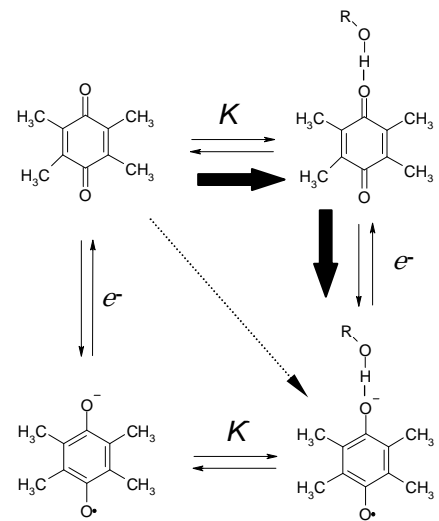


Figure 2: Electron transfer reaction and chemical equilibrium for the present system.

[1] Yago et al. Chem. Phys. Lett. 369 (2003) 49. [2] Yago et al. Chem. Lett. 38 (2009) 880. [3] Gupta et al. J. Am. Chem. Soc. 119 (1997) 384.

イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応

[序]

金属ナノ粒子の合成法は数多く報告されていて、金属イオンの液相化学還元法や真空蒸着法を利用するナノ粒子作製法が主な作製方法であった。しかし近年、第三の手法ともいえる合成法が報告されている。それは、蒸気圧の低い溶媒を用いて真空中で金属をスパッタ蒸着させるという手法である[1]。イオン液体の蒸気圧は非常に低いのでこの手法において溶媒として用いることができる。イオン液体に直接金属をスパッタ蒸着させる手法では、先の二つの手法とは違い、金属ナノ粒子の凝集を防ぐためにチオールなどの安定化剤を添加する必要がない。

本実験では溶媒としてイオン液体を用い、スパッタ蒸着法によって金ナノ粒子を合成した。合成したナノ粒子の紫外可視分光法(UV-vis)を測定し、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)でも観察した。

[実験]

イオン液体には *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA-TFSA) を用い、100~110 °Cで 3 時間減圧乾燥させた後実験に使用した。乾燥させた TMPA-TFSA を内径約 4.7 cm のシャーレに入れ、イオンスパッタ装置(多摩計器 TM-SC101) のステージ上に乗せてスパッタ蒸着させた。スパッタ蒸着は、室温下で空気圧 30 Pa、スパッタリング電流 4.0 mA にて 30 分おこなった。はじき飛ばされた金を冷ますために 5 分スパッタ・5 分休み・5 分スパッタ・5 分休み・・・というようにインターバル方式でスパッタ蒸着をおこなった。

[結果・考察]

金をスパッタ蒸着した TMPA-TFSA は、はじめは黄褐色の液体であったが、作成日から日数が経つにつれて液体の色が赤くなっていった。

UV-vis を測定した結果を図 1 に示す。日数が経過するにつれスペクトルが変化しているのがわかる。波長 520 nm 付近の吸収は金の表面プラズモン共鳴 (SPR) によるものである。合成してから 11 日経過すると SPR による吸収が特に強くなっていること

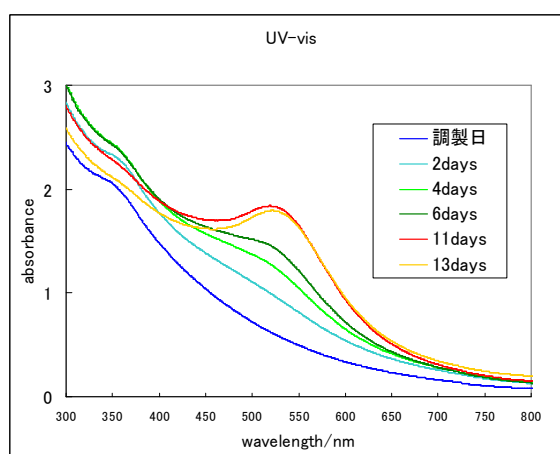


図 1. 合成した試料の UV-vis スペクトル

がわかる。液相中で化学還元法により作製した金ナノ粒子の場合、粒径が 2 nm 以下になると、SPR シグナルが現れないので、合成したばかりの金ナノ粒子は非常に小さいために SPR シグナルが観測されないが、時間が経つにつれて粒子どうしがくっつきあって大きなサイズの粒子になるのでこのようなスペクトル変化が見られたのだと考えられる。

図 2 と図 3 はそれぞれ合成した試料がある程度日数が経過してから観察した SEM 画像と TEM 画像である。どちらの画像からも金の粒子が TMPA-TFSA 中で分散して存在していることがわかる。

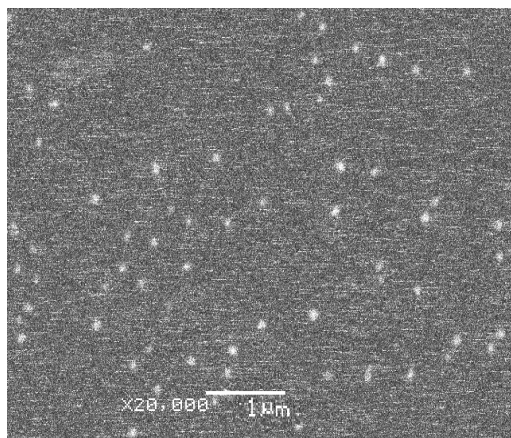


図 2. SEM 画像

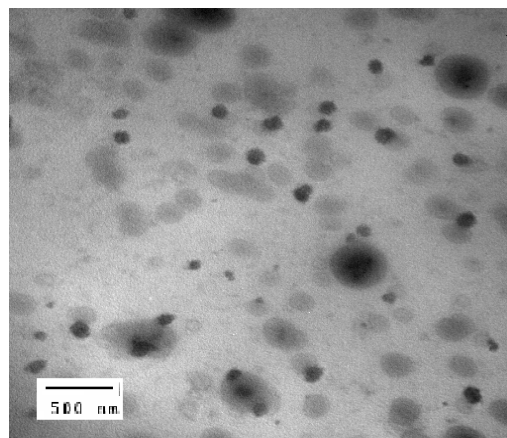


図 3. TEM 画像

SEM 画像から金粒子のサイズ測ったところ（測定点 154）、粒径 $0.24 \mu\text{m} \pm 0.069 \mu\text{m}$ であり、“ナノ粒子” と言うには大きすぎるサイズであった。測長した粒子の中で最も大きいサイズのもの、粒径 $0.39 \mu\text{m}$ (390 nm)、最も小さいサイズのもの、粒径 $0.096 \mu\text{m}$ (96 nm) であり、粒子のサイズに大きなばらつきがあった。

TEM 画像も様々な大きさの粒子が混在しているのがはっきりわかる。

[今後の予定]

- ・合成してすぐの試料中の粒径を TEM 画像から求め、さらに時間が経つにつれて粒径が変化しているのかどうかを確認する。
- ・合成した試料中にキサントンを加えて過渡吸収スペクトルの測定をおこなう。または、ベンゾフェノンを加えた場合の過渡吸収スペクトルの測定をおこなう。

[1] T.Torimoto, K.Okazaki, T.Kiyama, K.Hirakawa, N.Tanaka, S.Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006)

ミセル水溶液中での磁場とマイクロ波を用いたベンゾフェノン光反応の制御

[序論]

ベンゾフェノンを光励起すると、励起一重項状態から項間交差を経て励起三重項状態になる。励起三重項ベンゾフェノンは、近傍の水素供与体から水素を引き抜いて三重項ラジカル対を形成する。三重項ラジカル対は散逸して散逸生成物を与える。また、ラジカル対の拡散が抑制されてラジカル対が長寿命である場合、散逸する前にスピン多重度に変化して一重項ラジカル対となり、再結合生成物を与える。

この時外部から磁場を印加すると、ゼーマン分裂により三重項 $T_{\pm 1}$ 状態と一重項 S 状態の間のスピン変換が起きにくくなる。よって、散逸ラジカル収量に対する磁場効果が観測できる。

さらに、三重項ラジカル対を経由する反応では、ゼーマン分裂のエネルギーに等しいマイクロ波を照射することで、 $T_{\pm 1} \rightarrow T_0$ のスピン変換を起こすことが出来る。これにより、 $S \leftrightarrow T_0$ 間のスピン変換を制御して、再結合生成物の収量を変化させることが出来る。

カルボニル炭素に C^{13} を含まれていると、 C^{13} が核スピンを持つために、 C^{12} とはゼーマン分裂のエネルギーが異なる。このエネルギーに等しいマイクロ波を照射することで、再結合生成物中のカルボニル炭素に、 C^{13} を濃縮することが出来る可能性がある。

本研究では、ミセル水溶液中でのベンゾフェノン光反応を磁場とマイクロ波を用いて制御し、その再結合生成物の収量変化から、同位体濃縮の可能性について検討する。

今回の報告では、ミセル水溶液中での磁場効果について報告する。

[実験の結果と考察]

・ UV 測定

ベンゾフェノン 1 mM、Brij-35 50 mM の水溶液の UV スペクトルを測定したところ、355 nm には明確な吸収を見つけることは出来なかったが、266 nm では強い吸収が見られた。Brij-35 水溶液のみの測定では、266 nm 付近の吸収は非常に小さかった。よって、励起波長は第 4 高調波を用いることにした。

・ 過渡吸収スペクトル測定

ベンゾフェノン濃度 1 mM、Brij-35 濃度 50 mM の水溶液中で、基準波長 525 nm で過渡吸収スペクトルを測定した。

吸収極大の時間変化を見ると、0.03 us 後には 530 nm に極大があるが、0.3 us 後では 550 nm に極大が移っている。これは、励起後三重項ベンゾフェノンが生成し、その後水素引き抜き反応によりベンゾフェノンケチルラジカルが生成していることを示している。

よって、530 nm の吸収は三重項ベンゾフェノンの T-T 吸収 (${}^3BP^*$) であり、550 nm の吸収はベンゾフェノンケチルラジカル ($BPH\cdot$) である。

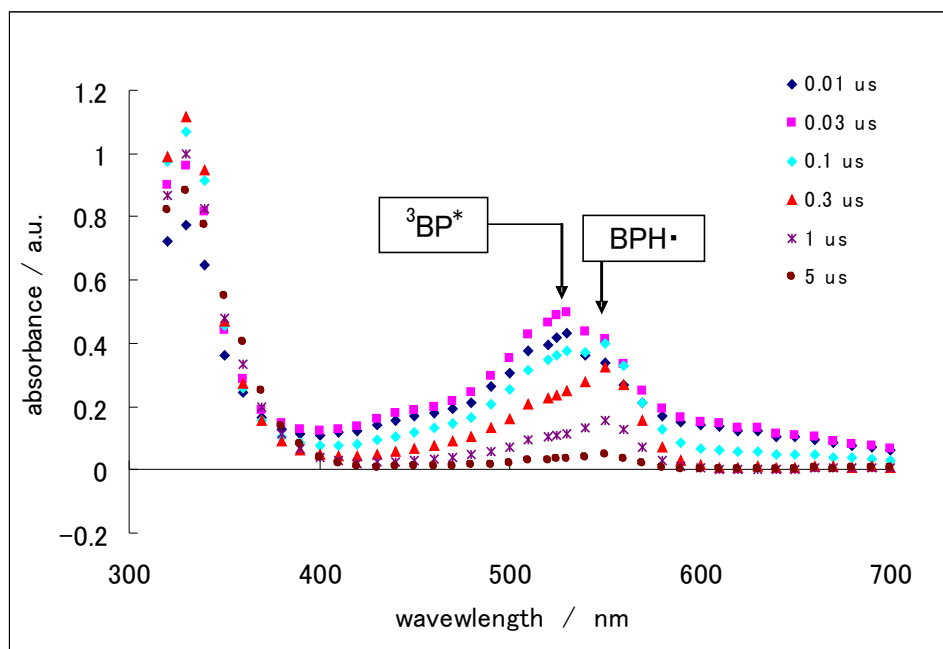


図1 BP 1mM Brij-35 50mM の過渡吸収スペクトル

・ 相対散逸ラジカル収量の磁場依存性

ベンゾフェノン濃度 1 mM、Brij-35 濃度 50 mM の水溶液中で、観測波長 525 nm で磁場を印加して、散逸ラジカル収量の磁場依存性をとった。

散逸ラジカル収量が増加する機構は hfc 機構と緩和機構がある。一般に、hfc 機構では、散逸ラジカル収量は 100 mT 以下で一定値に収束する。よって、この系の磁場効果の機構は緩和機構だと考えられる。

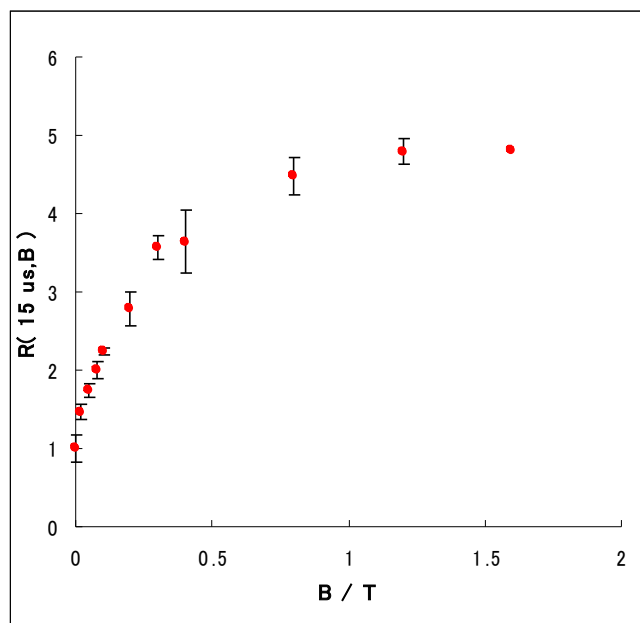


図2 相対散逸ラジカル収量の磁場依存性

[今後の予定]

- (1) ESR を用いた光化学反応の制御
- (2) C^{13} NMR を用いた磁気同位体濃縮の確認
- (3) 生成する再結合生成物の分離方法の検討

メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内での光化学反応における磁場効果

松井弘貴

[序論]

MCM-41 は規則的に配列した六方構造で大きさが均一のナノメートルオーダーの細孔をもつシリカの一種である。ゼオライトの細孔では対応できない大きな分子の関与する吸着や触媒作用に対する新材料として期待されている。カゴ効果を持つものとして界面活性剤によるミセルがあるが、カゴの大きさは不均一である。これに対して MCM-41 のカゴは均一なので磁場効果の研究に適した反応容器だといえる。

MCM-41 のもつ細孔を光化学反応の中間体であるラジカル対の拡散を制限するカゴとして用いてキサントンとキサントンの 2-プロパノール溶液の光化学反応に対する磁場効果を観測することを目的とする。

今回は MCM-41 を充填したガラスカラムの作製と二次反応を抑えるためにキサントンの反応率を 30%以下に調整することを目的とする。

[実験]

耐圧ガラスカラム(内径 3 mm)に MCM-41 を照射される部分のみになるよう充填し、それ以外の部分にはケイ砂を充填した。このカラムを HPLC 用ポンプに接続して 2-プロパノールを流すことで MCM-41 層を圧縮した。作製した MCM-41 カラムにキサントン(XO) 1 mM, キサントン(XH₂) 3 mM の 2-プロパノール溶液を流し、定常光(高圧キセノンランプ)を照射し光反応させた。光反応前後のキサントン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]

キサントン(XO)とキサントン(XH₂)の UV 測定の結果が図 1 である。

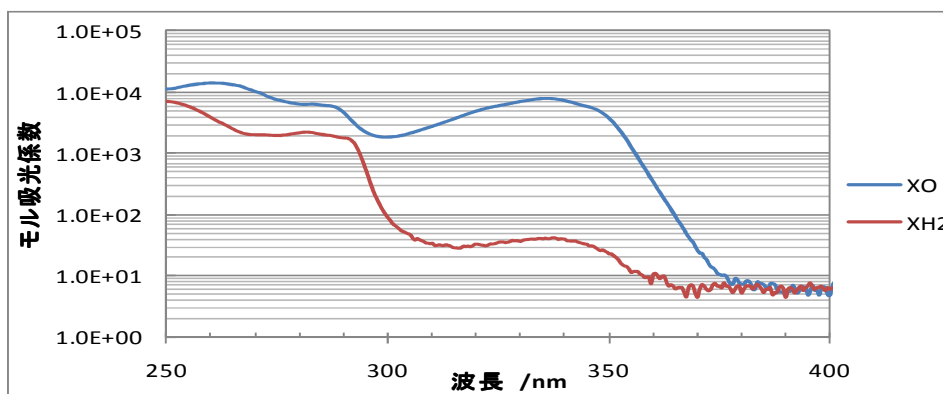


図 1 XO と XH₂ のモル吸光係数

キサントンのみを光励起させるために定常光を UV-32 カットフィルターに通した。

光照射によって励起され生成した励起一重項 $XO(^1XO^*)$ は交換交差して励起三重 $XO(^3XO^*)$ となる。 $^3XO^*$ のカルボニル基が XH_2 から水素を引き抜くことで三重項ラジカル対を生成する。このラジカル対は三重項であるので結合することができずに散逸してしまう。散逸するよりも早くスピン変換が起こる場合は一重項ラジカル対となり再結合することができる。概略を図2に示す。また $^3XO^*$ は2-プロパノールからも水素を引き抜くことができ、同様の過程で $XOH-R'OH$ などを生成する。

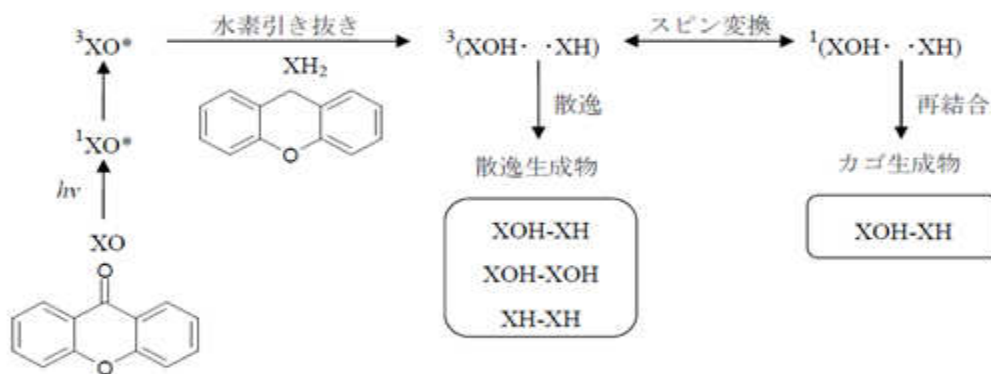


図2 XOによる XH_2 からの水素引き抜き反応の概略

光反応後の溶液の HPLC による分析結果を図3に示す。1.4 min のピークが XO, 2.3 min が内部標準であるビフェニル, 2.5 min がキサントンである。その他のピークは生成物だと考えられる。

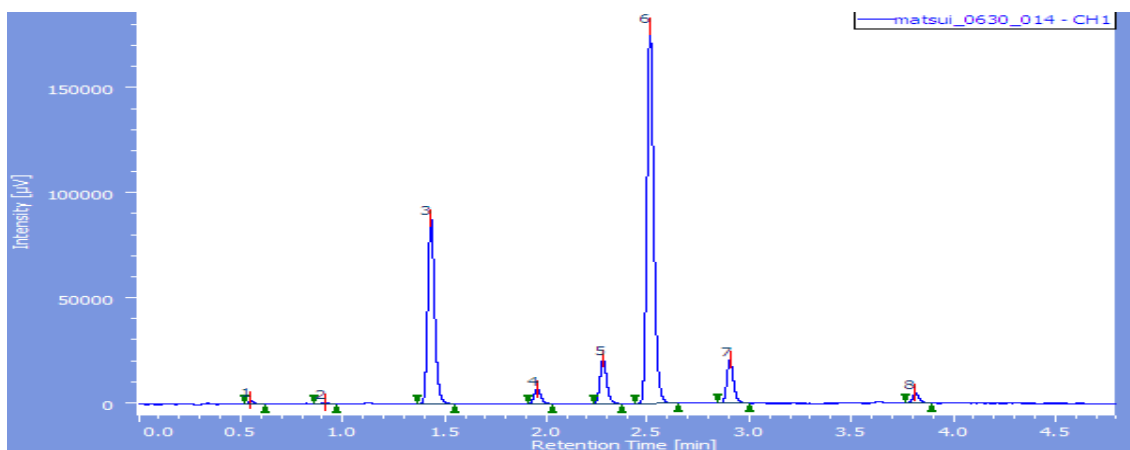


図3 光化学反応させた溶液のピーク

キサントンの反応率は反応前後のキサントンのピーク面積をビフェニルのピークで規格化しそれらの面積から算出した。

[今後の予定]

磁場効果の測定。

生成物のピークを帰属するために生成物の合成をおこなう。

磁性光触媒の合成とその光反応

博士前期課程 1 年 阿部俊貴

【序】 酸化チタン光触媒を微粒子として用いる場合には、基板材料に固定化した光触媒膜に比べ表面積が大きいので反応効率が向上する。特に大きさがナノ領域にありバルク体とは特性が大きく異なる材料である酸化チタンナノ粒子は光触媒として大きな期待が寄せられている。しかし酸化チタンナノ粒子には、ハンドリングの難しさ、光触媒反応後の粒子の回収などの問題があり、このような問題を解決することは重要である。本研究では、反応系中にナノ粒子として存在し、系の外部から磁石を近づけることで粒子の分離が可能な光触媒粒子として、酸化鉄粒子を酸化チタンでコーティングした core-shell 構造の磁性光触媒ナノ粒子の合成を試みた。さらに光触媒反応を検討した。

【実験】 1 沸騰させた NaOH 水溶液に、FeCl₃ 水溶液を加え 2 時間激しく攪拌を行った。その後、セチルトリメチルアンモニウムクロライド (CTAC) 水溶液を用いて pH8 程度にし、酸化鉄粒子の懸濁液を得た。この懸濁液を攪拌しながら、チタニウムテトライソプロポキシド (TTIP) エタノール溶液を加え 1 時間反応させた。さらに KR-38S(味の素ファインテクノ社製)を加え 5 時間還流した。還流後、エバポレーションにより粒子を得た。得られた粒子をエタノールに再分散させ TEM 測定を行った。

2

2.1 イオン交換水を攪拌しながら、TTIP エタノール溶液を加え 1 と同様の処理を行い、酸化チタン粒子の合成をした。

2.2 2.1 で合成した粒子 10 mg を 2-propanol 10 ml に分散させ、反応溶液とした。光路長 1 cm の石英セルに 2 ml 反応溶液を入れ、500 W キセノンランプで光照射した。赤外線カットのため水フィルターと、生成物の光分解を防ぐため 320 nm カットフィルターを用いた。光照射した後、オートインジェクターをセットしたガスクロマトグラフを用いて各サンプル 5 回導入し、定性および定量分析を行った。内部標準に n-tetradecane を用いた。

【結果・考察】 Sakai らは、Core-shell 型粒子の合成でセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) が sol-gel 反応に触媒作用を及ぼすと提案している¹⁾。そこで、同様のカチオン性界面活性剤である CTAC を用いて合成を試みたところ Fig. 1 の酸化鉄-酸化チタン/Core-shell 型粒子が合成できた。しかし、現時点でこの粒子の大量合成はできておらず、さらなる合成条件の検討が必要である。

一方で酸化チタン粒子は、容易に大量合成ができる。合成した酸化チタン粒子は Fig. 2 に示した。この酸化チタン粒子は、2-propanol に均一に分散し安定であり、KR-38S によってうまく表面処理されていることがわかった。

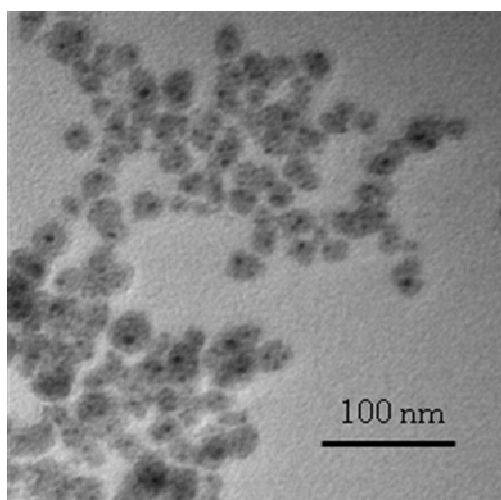


Fig. 1 Core-shell 型粒子

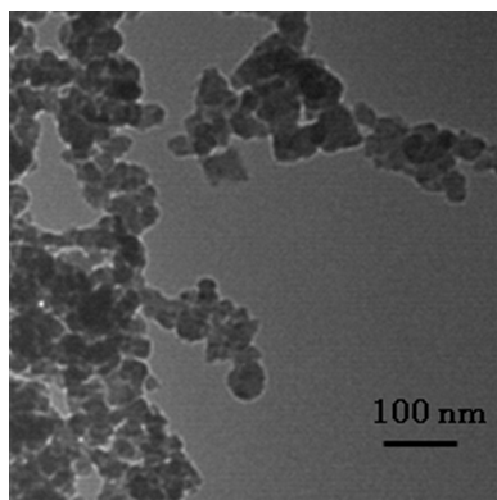


Fig. 2 酸化チタン粒子

合成した酸化チタン粒子が光触媒活性を有することが確認できた。Fig. 3 から反応生成物である acetone の生成量が、光照射時間に対し増加していることがわかる。

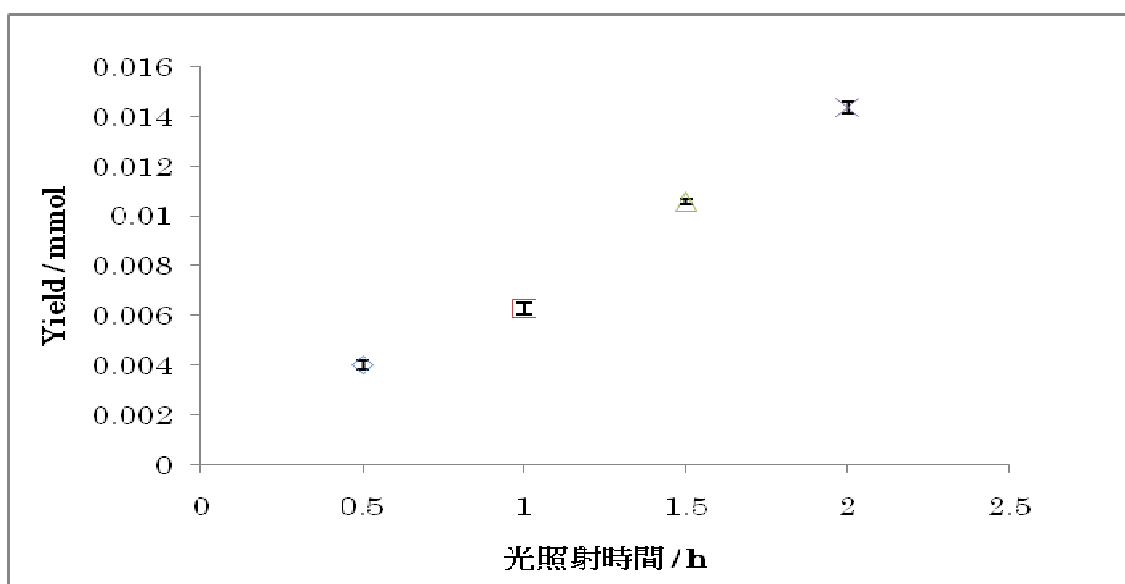


Fig. 3 acetone の生成量

【今後の予定】

- ・酸化鉄-酸化チタン/Core-shell 型粒子の合成条件の決定
- ・磁場効果の測定

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

【序】イオン液体はアニオンとカチオンからなる液体で、不揮発性、電気伝導性、安定性などの特異な物性によりグリーンケミストリー、電気化学、ナノ化学などの多くの分野で注目されている液体である。近年、イオン液体は様々な研究から通常の有機溶媒と異なり、局所構造が存在するとの報告があるが、まだその詳細は明らかにされていない。

光反応に対する磁場効果は、反応中間体ラジカル上の不対電子スピンと外部磁場が相互作用することによって生じる現象である。すでに我々の研究室ではベンゾフェノン(BP)とチオフェノール(PhSH)間の水素引き抜き反応における磁場効果の研究で、イオン液体中にミセルの様なドメイン構造が存在することを提唱した^{1,2)}。本研究ではイオン液体のより詳しい知見を得ることを目的とし、BPとフェノール(PhOH)との反応について検討した。PhOHはPhSHと分子サイズが非常に近いが、その反応速度と磁気的なパラメータが大きく異なる。したがって観測される磁場効果が異なることが予想される。そこで、本研究ではイオン液体(*N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA))中で光励起した励起三重項ベンゾフェノン(³BP*)によるPhOHからの水素引き抜き反応に対する磁場効果を、0-25 Tの磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

【実験】低磁場領域では電磁石、高磁場領域では水冷式ビッター型パルスマグネットをそれぞれ組み込んだ、ナノ秒過渡吸収装置を用いた。プローブ光はキセノンフラッシュランプを用い、励起光はNd:YAGレーザーの第3高調波(355 nm)を用いた。TMPA TFSIにBP(20 mM)とPhOH(110 mM)を溶かし、Arバブリングした後にマグネット内に置かれた石英セルに導入した。

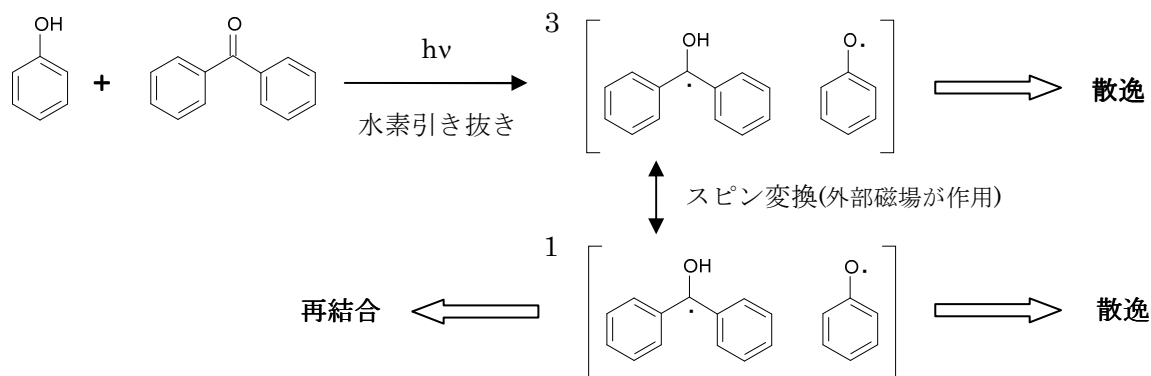


図1 BPのPhOHからの水素引き抜き反応

【結果と考察】図2はTMPA TFSA 中でのBPの光励起により生じた $^3\text{BP}^*$ と、水素引き抜き反応により生じたベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の吸収の時間変化を示している。この図が示すように、24.8 Tの磁場を印加することでラジカル収量の減少を確認した。図3は各磁場での相対散逸ラジカル収量 $R(B)=Y(BT)/Y(0\text{ T})$ を測定したものである。まず低磁場領域では散逸ラジカル収量は増加するが、0.8 T以上では磁場強度の増加とともに減少し、 $R(B)$ が0.86程度でまで減少している。このラジカル収量の増加は hyperfine coupling 機構、その後の減少は Δg 機構による磁場効果である。通常、重原子を含まない系でのラジカル対が束縛されるような条件では、磁場効果は一般に緩和機構である。現在、この実験結果を再現するためにラジカルを束縛するケージモデルを取り入れた Stochastic Liouville Equation (SLE) による数値解析を行った。

今回は、BP と PhSH における磁場効果の SLE 解析の報告³⁾と比較検討し、これらの結果を含め、イオン液体中でのラジカルがうける反応場の影響について報告する。

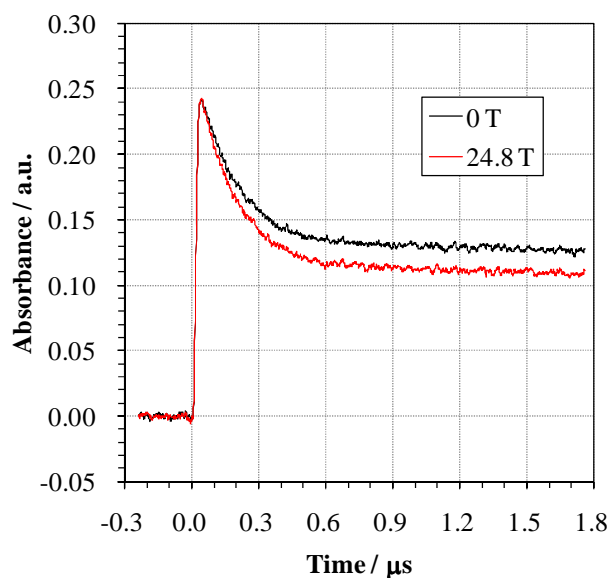


図2 545 nm における $^3\text{BP}^*$ (初期の速い減衰成分)とBPK(遅い減衰成分)の吸光度の時間変化

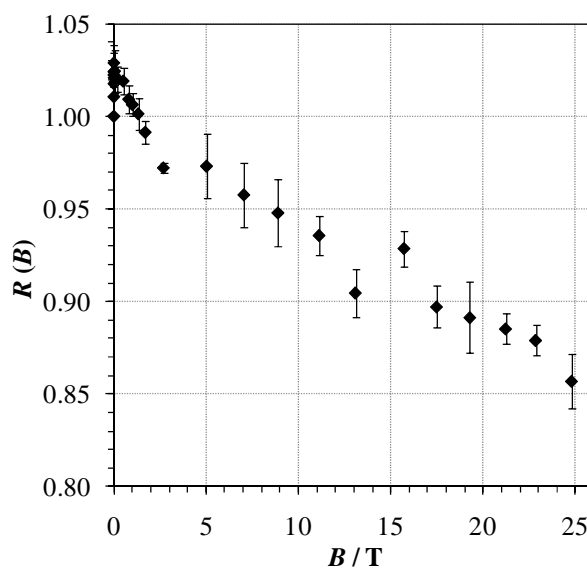


図3 散逸ラジカル収量の磁場依存性

【文献】

- 1) Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9434-9436.
- 2) Hamasaki, A.; Yago, T.; Takamasu, T.; Kido, G.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3375-3379
- 3) Wakasa, M.; Yago, T.; Hamasaki, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10559-10561

チオベンゾフェノンの光還元反応に対する磁場効果を

プローブとしたイオン液体とミセル水溶液中の局所構造内の反応場の比較

【序】我々は、これまでベンゾフェノン (BP) のチオフェノール (PhSH) からの水素引き抜き反応を用い、イオン液体中と分子性溶媒中で観測される磁場効果を比較することで、イオン液体中にはミセルの様な局所構造が存在することを実験および SLE 解析により示した。¹⁾ この結果から、イオン液体中とミセル水溶液中で観測される磁場効果の比較に興味を持たれる。しかし、ミセル水溶液中では BP のミセル分子からの水素引き抜き反応が起こるため、BP と PhSH の反応をプローブ反応として用いることができなかった。そこで、本研究では、ミセル分子から水素引き抜き反応を起さないチオベンゾフェノン (TBP) を合成して、PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果をプローブとし、イオン液体とミセル水溶液中の局所構造の実験的な比較を試みた。

【実験】0-1.7 T の磁場下で、ナノ秒過渡吸収法により、TBP の PhSH からの水素引き抜き反応 (図 1) の散逸ラジカル収量に対する磁場効果を、イオン液体 (*N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA))、硫酸ドデシルナトリウム (SDS) のミセル水溶液、種々の分子性溶媒中において観測した。

【結果と考察】イオン液体中、TBP の PhSH からの水素引き抜き反応 (図 1) により生じた、チオベンゾフェノンチオケチルラジカル (380 nm) の 0 T および 1.7 T での減衰の時間変化を図 2 に示す。1.7 T の磁場印加により、9 % の散逸ラジカル収量の減少が観測された。また、磁場効果の機構を明らかにするために、種々の磁場下で、相対散逸ラジカル収量 $R(B) = Y(B) / Y(0 T)$ を測定したところ、 $R(B)$ は $B = 0.6 T$ までは磁場の増加に伴い減少し、 $B > 0.6 T$ では飽和するという磁場効果 (図 3) が観測された。得られた磁場依存性から、イオン液体中で観測された磁場効果は Δg 機構によるものと解釈した。

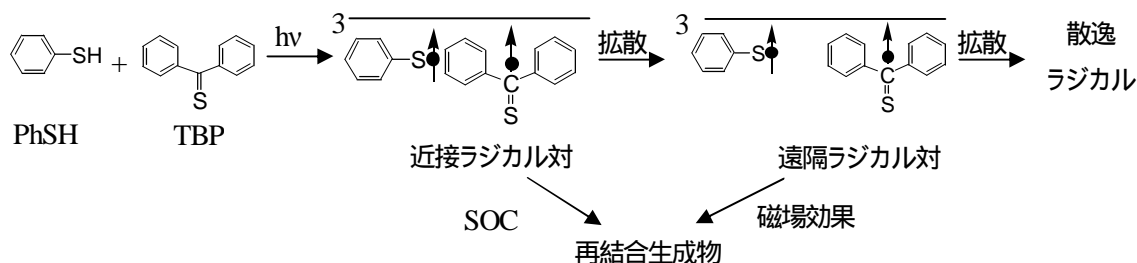


図 1. TBP の PhSH からの水素引き抜き反応

一方, SDS ミセル水溶液中では, 磁場の印加による散逸ラジカル収量の変化は観測されなかった (図 3). “ミセル水溶液中では大きな磁場効果が観測される” というこれまでの多くの報告²⁾と異なる本結果は, 硫黄原子の大きなスピン軌道相互作用 (SOC) による近接ラジカル対のスピン多重度混合の結果と考えられる (図 1). そこで, 本反応系に対する磁場効果と溶媒粘度の相関を明らかにするために, 種々の分子性溶媒中において, 1.7 T の磁場下における相対散逸ラジカル収量 $R(1.7 \text{ T})$ の溶媒粘度依存性について検討した. その結果, 1.94 cP では溶媒粘度の増加に伴い磁場効果が増加, $> 1.94 \text{ cP}$ では, 溶媒粘度の増加に伴い磁場効果が減少し, 30 cP で消失するという磁場効果の溶媒粘度依存性が観測された. この結果は, 本反応系では, ラジカル対の拡散が遅い場合, 磁場効果が消失することを示している.

分子性溶媒中における結果を踏まえると, ミセル水溶液中では消失した磁場効果が, イオン液体中では消失せず観測されたという結果は, イオン液体の局所構造内の分子の拡散は, ミセル内部の分子の拡散よりも速いということを示している. よって, 本結果から, イオン液体の局所構造内の微視的な粘度は, ミセル内部の微視的な粘度よりも小さいということが実験的に示された.

【文献】

- 1) A. Hamasaki, T. Yago, T. Takamasu, G. Kido, and M. Wakasa, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3375(2008)
- 2) U. E. Steiner, and T. Ulrich, *Chem. Rev.*, **89**, 51(1989)

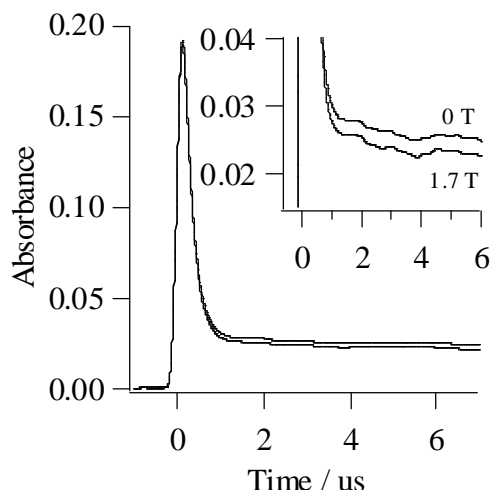


図 2. 380 nm における PhSH (200 mM) を添加した TBP (2 mM) の TMPA TFSA 溶液の吸光度の時間変化

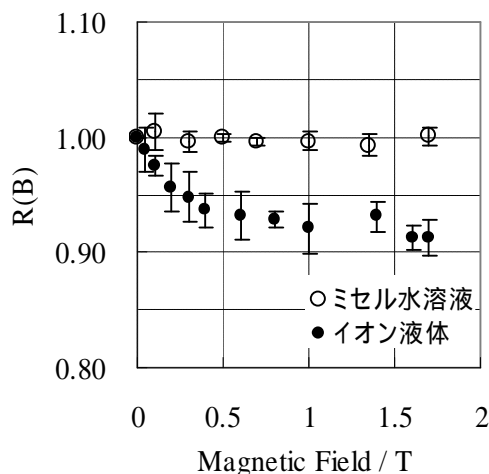


図 3. イオン液体およびミセル水溶液中における TBP の PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果

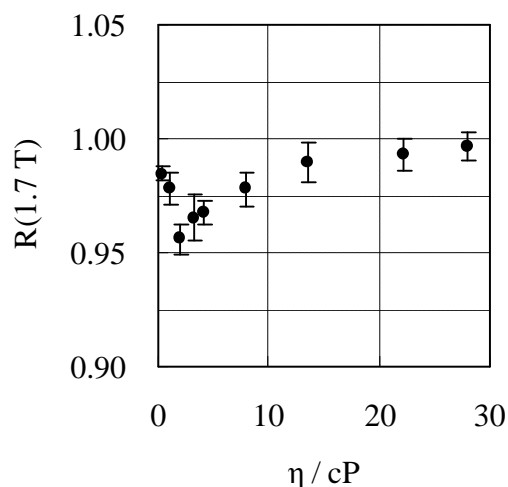


図 4. TBP の PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果と溶媒粘度の相関関係

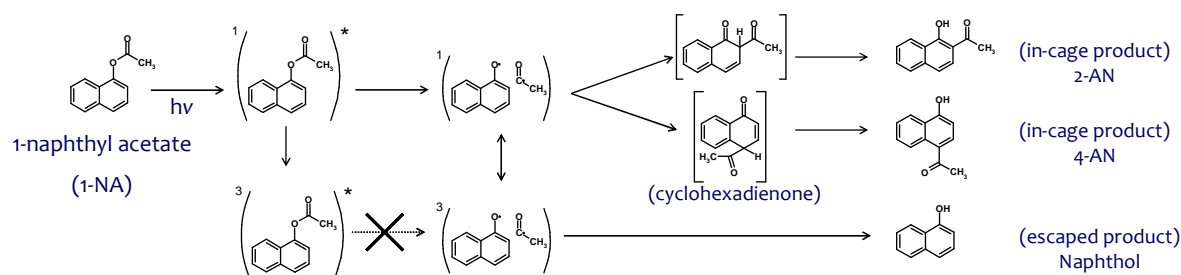
酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応に対する磁場効果と反応初期中間体の動的挙動の解明

光フリース転移反応は励起一重項状態からのエステルC-O結合開裂に始まる転移反応であり、ラジカル対を経由する反応機構であることが知られている(scheme 1)。また、結合開裂後速やかにシクロヘキサジエノンが生成し、引き続いて水素移動が起こることが報告されている。最近、フェムト秒過渡吸収により、4-*tert*-ブチル酢酸フェニルの光フリース転移反応がシクロヘキサン中で調べられ、結合開裂が2 ps未満で起こり、シクロヘキサジエノン中間体が13 ps程度で生成することが提案されている[1]。また、酢酸-1-ナフチル(1-NA)について、アセトニトリル中、中間体の寿命が約60 μs であるとともに、転移生成物(2-AN)が $1.7 \pm 0.3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ で生成することが報告されている[2]。

磁場はラジカル対のスピンの変換速度を与えることが知られており、磁場効果として観測が可能である。磁場で変調されるスピンの変換速度は有機ラジカル対では通常 $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$ 程度の速度である。一方、先に述べたように、光フリース転移反応中間体の生成が数十ピコ秒程度で起こるとすれば、磁場に感受性を持つ化学種、即ち、ラジカル対が $10^{10} \sim 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 程度で失われることになり、磁場効果は観測されないと予想される。また、非粘性均一溶媒中での中性ラジカル対の寿命は数百ピコ秒程度である。通常の拡散ダイナミクスを前提とすれば、スピンの変換する前に溶媒中へ拡散してしまうため、磁場効果は観測されないと予想される。磁場効果の観測によって、光化学反応初期中間体、特に *geminate* ラジカル対の動的挙動を研究することができる。本研究は、磁場を用いて光反応初期中間体の反応・拡散ダイナミクスを明らかにすることを目的とする。

1-NA の光フリース転移反応について、*n*-ヘキサン中でナノ秒過渡吸収により磁場効果の直接観測を行った。励起光源はNd:YAG レーザーの第4高調波とし、キセノンフラッシュランプをモニター光とした。サンプル溶液はバブリングにより脱酸素し、サンプル溶液をフローさせて常に新鮮なものを用いた。磁場は電磁石($\sim 1.65 \text{ T}$)または超伝導磁石($\sim 7 \text{ T}$)を用いた。測定は全て 298 K において行った。

図1に過渡吸収スペクトルを、図2に過渡吸収の時間変化を示す。410、380 nm の吸収帯は1-ナフトキシラジカルおよび1-NA のT-T吸収であり、2次の減衰と1つの指数関数とよい一致を示す。また、330 nm 付近のほとんど減衰しない成分はシクロヘキサジエノンと帰属できる。さらに、励起直後にのみ観測される成分はラジカル対錯体と帰属でき、単一指数関数でフィットできる。410 nm または 380 nm において磁場を印加すると、磁場効果が観測できた。相対ラジカル収量 $R(B) (= A(t, B \text{ T}) / A(t, 0 \text{ T}))$ の磁場依存性は、0.1 T 程度までは $R(B) < 1$ となり、より大きな磁場領域では $R(B)$ が磁場の増大に従って増大した。また、7 T までの磁場の印加で明確な磁場効果の飽和は観測できなかった。磁場効果の機構は、超微細結合機構と Δg 機構の重ね合わせで説明できる。



Scheme 1. Reported diagram of photo-Fries rearrangement reaction of 1-naphthyl acetate.

n-ヘキサン中で散逸 1-ナフチルラジカル収量に磁場効果が観測できた、という事実は次の2点を示している。

1. 生成したラジカル対は通常の拡散過程では失われぬ。
2. シクロヘキサジエノンのような再結合を伴う中間体の生成はピコ秒領域では起こらない。

磁場効果が観測できるのは、ラジカル対がスピン変換と同程度の寿命を持つ場合だけである。つまり、本反応系のラジカル対も数ナノ~数十ナノの寿命を持っていることを示している。従って、本反応の初中間体はラジカル対錯体であると考えるのは妥当である。これまで報告のなかった 430 nm 付近の速い減衰成分($k = 4.10 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)は、ラジカル対錯体の消失過程と考えれば、スピン変換速度($k_{S-T} = 9.2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ at $B = 0 \text{ T}$, $k_{S-T0} = 1.2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ at $B = 7 \text{ T}$)とも競争し得る速度領域となっており、磁場効果が観測できることを支持している。さらに、ラジカル対錯体の減衰と 410 nm の立ち上がりはよい一致を示していることから支持される。

酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応について磁場効果の検討により、ラジカル対の寿命がこれまで考えられていたよりも長く、また、初中間体としてラジカル対錯体を經由しているためと考えられる。また、過渡種の磁場に対する応答を調べることで、ラジカル対の挙動を明らかに示せることを示せた。

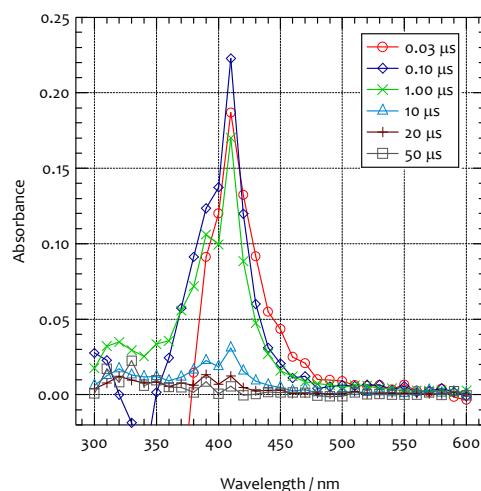


Fig. 1 Transient absorption spectra of 1-naphthyl acetate in *n*-hexane solution (0.50 mM).

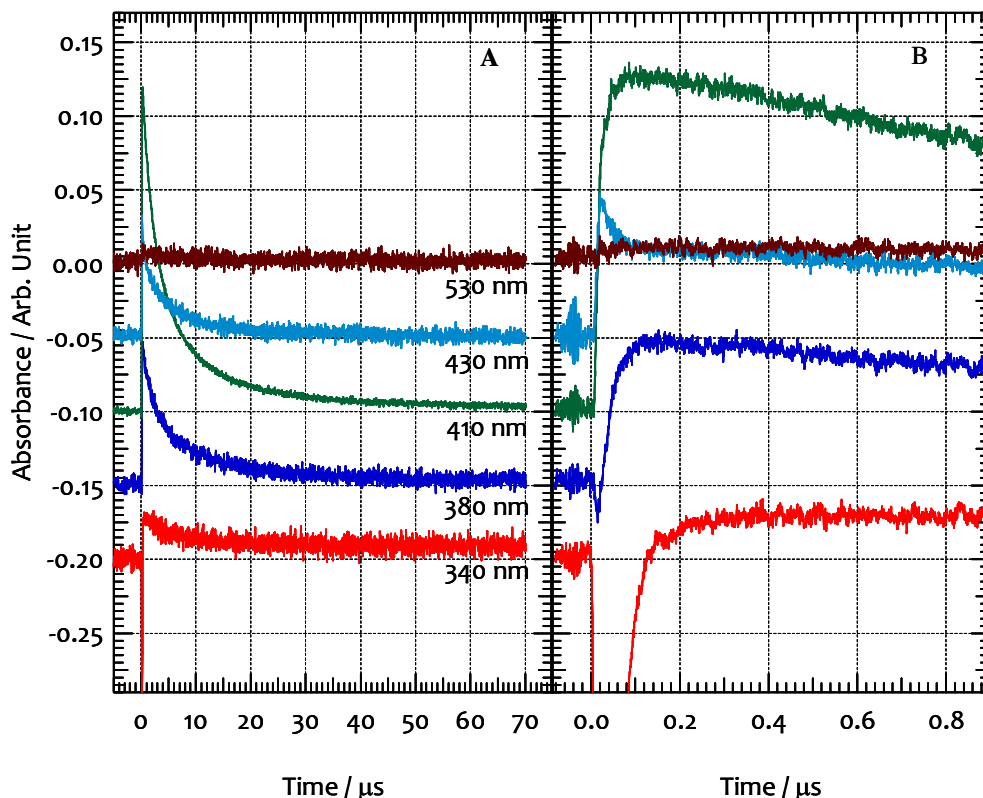


Fig. 2 Time profiles of transient absorption of 1-naphthyl acetate in *n*-hexane. Emissions observed at 340 and 380 nm are the fluorescence of 1-naphthyl acetate with time constant of $2.34 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$.

[1] Lochbrunner, S.; Zissler, M.; Piel, J.; Riedle, E.; Spiegel, A.; Bach, T. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 11634.

[2] Molokov, I.F.; Tsentlovich, Y.P.; Yurkovskaya, A.V.; Sagdeev, R.Z. *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *110*, 159-165.