

2010/8.28

2010年 夏 若狭研究室 研究会

浅間温泉 西石川旅館

# 参加者

## 若狭研究室 OB

高森裕也

浜崎亜富

小林裕輔

前山智明

## 若狭研究室

若狭雅信

田中深雪 (D2)

阿部俊貴 (M2) 岡田倫英 (M2)

岩崎祿代 (M1) 岩見法之 (M1) 松井弘貴 (M1)

鈴木康修 (B4) 松岡弘晃 (B4) 村田龍太郎 (B4)

## 発表プログラム

1. 有機 EL に対する磁場効果  
鈴木康修
2. 4-APDS の過渡吸収  
松岡弘晃
3. フォトクロミック反応と過渡吸収測定  
村田龍太郎

休憩 10 分

4. イオン液体中でのベンゾフェノン-チオフェノール連結化合物の光化学反応  
岩崎祿代
5. **Brij35** ミセル水溶液中でのベンゾフェノン光反応に対するパルスマイクロ波効果  
岩見法之
6. マウス線維芽細胞の成長に対する強磁場の影響  
松井弘貴

休憩 10 分

7. MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究  
岡田倫英
8. 磁性酸化チタンの合成とその光反応と磁場効果  
阿部俊貴
9. チオベンゾフェノン励起三重項の失活挙動から見るイオン液体の部分構造の特徴  
田中深雪

## 有機 EL の発光に対する磁場効果

鈴木 康修

【序】ルミネセンス luminescence とは、一般にあるエネルギーが媒体に入射した際、吸収されたエネルギーの一部が媒体の電子系を励起し、新たな電磁放射として光子を放出（再発光）する現象をいう。ここで、励起エネルギーが電場の場合にはエレクトロルミネセンス Electro-Luminescence, EL と呼ばれ、有機材料による EL が有機 EL である。有機 EL の発光は、電場印加によって、①陽極から正孔、陰極から電子が注入、②正孔・電子が移動、③電子と正孔が再結合（励起子生成）、④再結合に伴い励起一重項（または三重項）分子が生成、⑤励起状態の分子からの発光、というプロセスを経ていると考えられている。本研究では、蛍光性有機 EL 材料として知られている PPV (Poly(p-phenylene vinylene)) 誘導体を発光層に用いた有機 EL 素子を製作し、定電圧印加条件での発光強度の磁場依存性を測定した。

【実験】有機 EL 素子の製作：図 1 のような有機 EL 素子を製作した（正孔注入層と発光層はスピコート法、Ca・Al 層は真空蒸着法で成膜した）。磁場効果の測定：超伝導マグネット中に EL 素子を設置し、定電圧 5.00 V を印加することにより発光させた。素子からの発光は、三角プリズム（3 mm 角）およびプラスチック製光ファイバーを用いてホトマルに導き、デジタルオシロスコープでそれにかかった電圧を測定した。そして、磁場なしの状態での発光強度（ $V(0\text{ T})$ ）に対する磁場印加時の発光強度（ $V(B\text{ T})$ ）を磁場効果（ $R(B) = V(B\text{ T})/V(0\text{ T})$ ）として評価した。

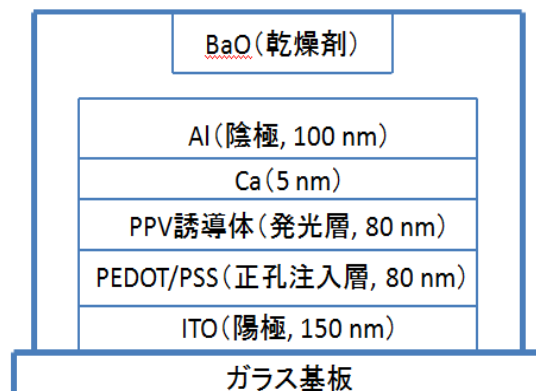


図 1 製作した有機 EL 素子の構造

【結果と考察】定電圧 5.00 V、電流の向きを磁場方向と平行として測定した、有機 EL の発光に対する磁場効果の測定結果を図 2 として載せた。

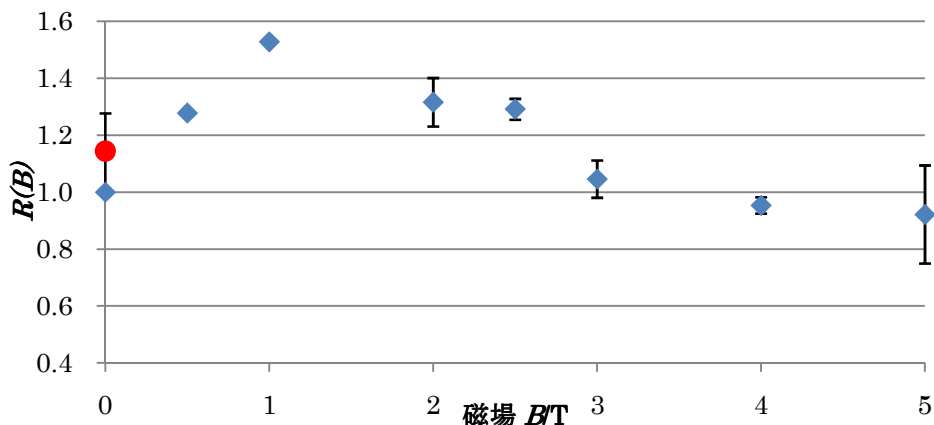


図 2 有機 EL の発光に対する磁場効果

測定順は、青点 0 T → 0.5 – 5 T → 赤点 0 T. 青点 0 T, 0.5 T, 1 T は 1 回だけの測定。それ以外の各測定点では複数回測定したが、回数は同じではない。

本研究で用いている PPV は蛍光性の材料であるから、発光強度を測定することは、すなわち一重項励起子の生成効率を測定していることと同じである。励起子の元である正孔と電子はそれぞれ電極から独立に注入されており、さらにそれらのキャリアは実際の素子中ではラジカルイオンを生成しつつ電荷とスピンをもって輸送されていく。EL 系を溶液系と同じであると考えれば、発光強度の磁場依存性は溶液中での一重項散逸ラジカルと同じ挙動を示すはずである。理研の沖見・坂口らは電磁石による 800 mT までの測定で、磁場効果は磁場の増加で急激に増大しその後飽和すること、また、磁場効果の大きさは印加電圧が大きくなるにつれて小さくなることをすでに報告し、さらにスピン変換の機構が hfc 機構または緩和機構ではないかと述べている [1]。

しかし、それらの機構ならば、一重項散逸ラジカルに対する磁場効果は磁場が強くなるに従って減少して収束、あるいは一旦減少しその後増加するため、沖見・坂口らの報告と本実験の結果はともに真逆の結果になっている。さらに、5 T 時、1 回のみであるが、電流の向きを磁場方向と垂直にして同様の測定を行ったところ、電流の向きが磁場方向と平行のときの磁場効果と大きく変わらなかった（図 2 の実験とは異なる実験日、 $B // i$  のとき  $R(B) = 0.8023$ 、 $B \perp i$  のとき  $R(B) = 0.8140$ 、ともに測定は 1 回のみ）。このことから、少なくとも 5 T の磁場の下では、有機 EL の発光はローレンツ力の影響をほとんど受けないと考えられ、同様の手法でさらなる高磁場条件下での磁場効果の測定ができる可能性がある。

#### 【今後の予定】

- ・同様の実験を繰り返し行い、再現性を確かめる。または、磁場掃引しながら発光強度を測定する。
- ・パルスマグネットを用いて、超高磁場下での磁場効果を測定する。

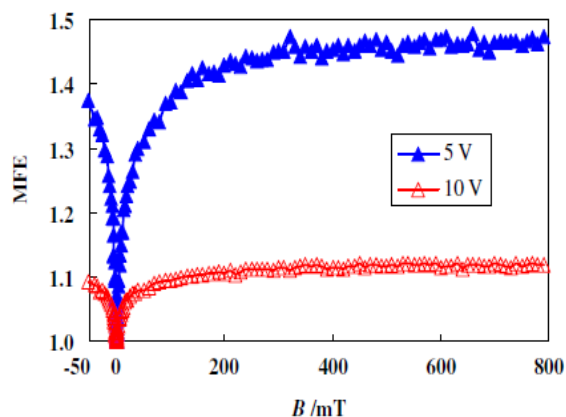


図 3 (Color online) MFE of the OLED emission at 10 and 5V. [1]

用いている素子の構造は同じであるが、この実験はパルス電圧を印加して行われた。

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

## 4-APDS の過渡吸収測定

### [序論]

私の研究テーマは発光を用いた MFE プロブの開発である。このような装置を開発するために、私は 4-APDS(p-Aminophenyl Disulfide)を解析に用いている。

4-APDS にレーザーを照射すると、4-APDS の S-S 結合が切れ、アミノフェニルチールラジカルができる。さらに、このアミノフェニルチールラジカルにレーザーを照射すると、アミノフェニルチールラジカルが励起される。励起されたアミノフェニルチールラジカルが基底状態のアミノフェニルチールラジカルに戻ることによって、発光を示すので、本研究において 4-APDS を解析に用いている。

今回の報告では、この研究の前段階として、4-APDS を直接励起させた時にできるアミノフェニルチールラジカルの磁場依存性について検討した。

### [実験]

超音波を用いて、4-APDS を n-ヘキサンおよび SDS ミセル溶液に溶かした。4-APDS の溶けた 2 つの溶液をフィルターでろ過した後、UV 測定と過渡吸収測定を行った。過渡吸収測定では、励起光が 266nm で、Flow の装置を用いて、流速を 3 に設定し、N<sub>2</sub>バブリングをしながら測定を行った。

### [結果と考察]

UV 測定の結果、4-APDS ヘキサン溶液と 4-APDS SDS ミセル溶液では、266nm に 4-APDS の吸収は見られるが、355nm や 532nm では 4-APDS の吸収は見られないので、過渡吸収測定での励起波長は 266nm を用いることにした。

図 1 は 4-APDS ヘキサン溶液の過渡吸収スペクトルである。

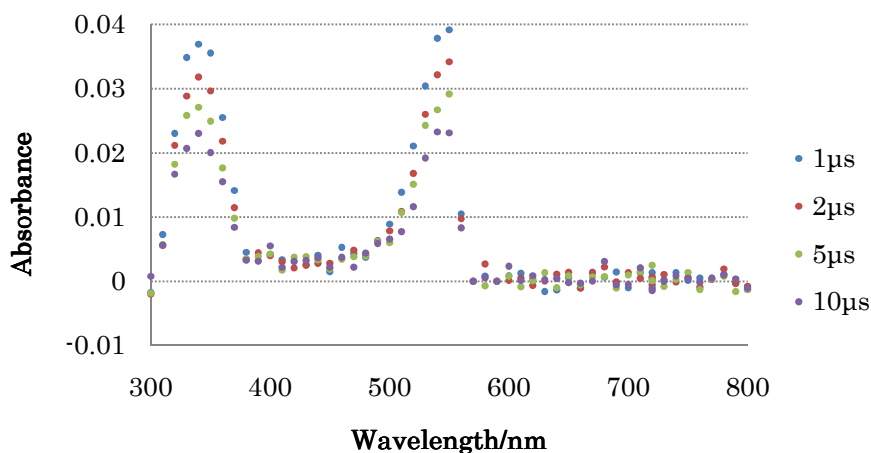


図 1 4-APDS ヘキサン溶液の過渡吸収スペクトル

図1を見ると、340nmと550nmに吸収極大が見られる。この2つの吸収は4-APDSの真ん中のS-S結合が切れてできたアミノフェニルチールラジカルの吸収だと考えられる。

図2は測定波長550nmにおいて、磁場をかけない時と1.7Tの磁場をかけた時の減衰曲線である。図2を見ると、0Tのdecayと1.7Tのdecayがほぼ同じであるため、1.7Tの磁場をかけても、ラジカルの収量にほぼ変化がないことがわかる。

図3は相対散逸ラジカル収量の磁場依存性を示したものである。各磁場において、相対散逸ラジカル収量 $R(B)$ が1.0に近いこと、ヘキサン溶液中の4-APDSを直接励起させた時にできるアミノフェニルチールラジカルに磁場効果はないと考えられる。

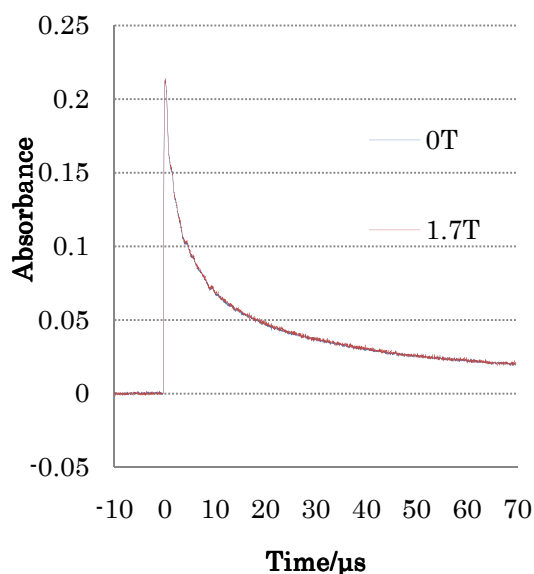


図2 減衰曲線

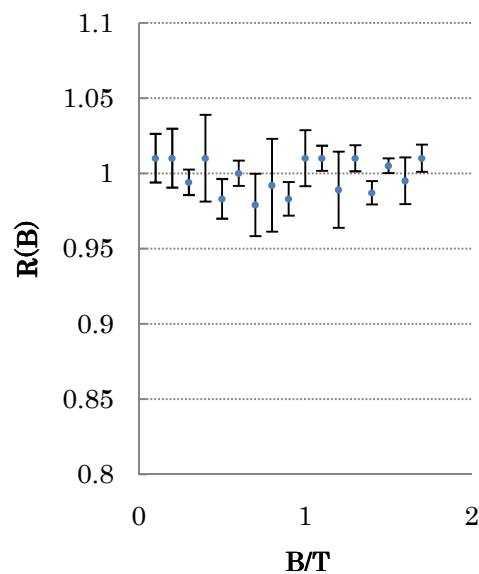


図3 相対散逸ラジカル収量の磁場依存性

4-APDS SDS ミセル溶液の過渡吸収測定を行うと、360nmと580nmにアミノフェニルチールラジカルの吸収が見られると報告されている<sup>1)</sup>。そのため、測定波長580nmにおける相対散逸ラジカル収量の磁場依存性を検討したが、580nmでのシグナルが弱かったため、正確なdecayを得ることができず、相対散逸ラジカル収量を正確に求めることができなかった。

相対散逸ラジカル収量を正確に求めるために、今後は4-APDSの濃度を上げて、過渡吸収測定を行う必要がある。

[文献]

1)M.Wakasa, H.Hayashi, Y.Mikami, J.Phys.Chem, 1995, 99, 13181-13186

## フォトクロミック反応と過渡吸収測定

【序】フォトクロミック反応とは、光照射によって分子量の変化を伴わず分子内での化学結合の組み替えなどによって分子の構造変化が起こる過程を示す。フォトクロミック化合物には、励起光で構造が変化した後、別の波長で元の構造に戻る P タイプのものと、熱反応で元の構造に戻る T タイプのものがある。これらの違いは、光の作用で準安定な化合物が生成し、それが低いエネルギー障壁 $\Delta E$ で原型と隔てられている時、その $\Delta E$ の大きさによって決まる。

実験で用いた 1,2-Bis(2-methyl-benzo[b]thiophene-3-yl)perfluoro cyclopentene は、開環体は無色であるが、紫外線により、閉環体に光異性化すると、赤色になり、この変換速度はピコ秒、フェムト秒で起こることが明らかになっている。そこで、光異性化混合物の過渡吸収測定を行い、開環体・閉環体の励起三重項の寿命を測定し、スペクトルの時間変化を調べた。

### 【実験及び結果】

#### (1)開環体・閉環体の吸光度の時間変化

ヘキサン溶媒中で、Hg ランプを照射して、UV-vis 吸収スペクトルの変化を調べたところ、紫外光により、可視部(520nm)に吸収帯が現れた。これを暗所に放置しても、吸収スペクトルがほとんど変化しなかったため、この分子は、P タイプであると考えられる。

過渡吸収測定を行う際、紫外線を照射し続け、励起波長 520nm で測定を行えば、閉環体だけの吸収スペクトルが得られると考えられる。

#### (2)過渡吸収スペクトルの測定

試料濃度 0.1 mM、ヘキサン溶媒中で過渡吸収スペクトルを測定した。今回は、266nm で励起したので、レーザー照射した時に、開環体と閉環体の混合物となり、得られたスペクトルから、開環体と閉環体の UV-vis スペクトルの差に相当し、レーザー照射と同時に、異性化が完了しているため、開環体に戻る反応は無視しても良いと考えられる。

また、吸収極大波長の時間変化が観察されなかったため、水素引き抜き反応による、新たな生成物は生じなかったと考えられる。



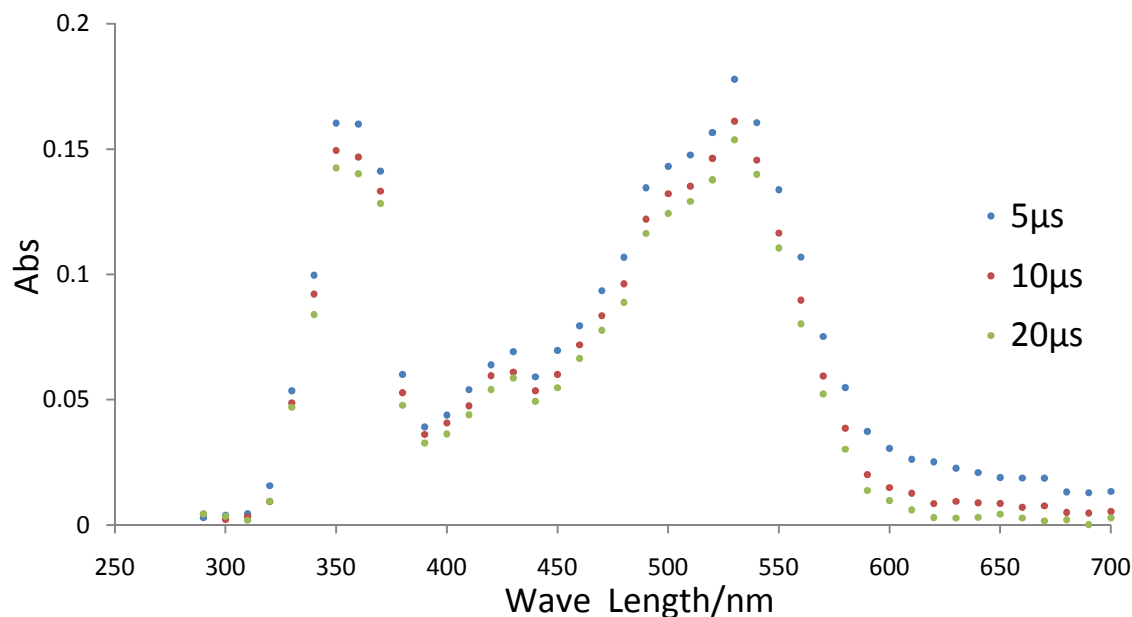


図 1 : 吸収スペクトル

### (3)decay 解析

開環体・閉環体ともに 266nm で UV-vis スペクトルに吸収を持つので、得られた decay カーブは、両者の混合物によるものと考えられる。520nm での吸光度の時間変化によると、曲線の傾きから早い成分と遅い成分の 2 種類からなることが分かった。遅い成分は、閉環体の吸収スペクトル、早い成分は、開環体・閉環体の  $T_1 \rightarrow S_0$  によるもので、Time ゼロで全て異性化が起こったと考えられる。

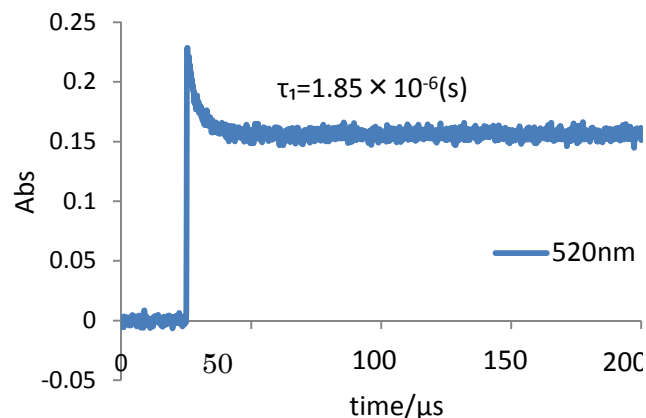


図 2: decay カーブ

### 【今後の予定】

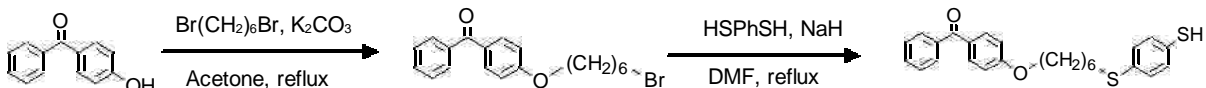
- (1) 試料の精製を行い、励起波長 266nm、532nm で過渡吸収測定を行い、磁場効果があるかどうかを確認する。
- (2) *pseudogem*-Bis(diphenylimidazole) 【2.2】 paracyclophane の UV-vis スペクトル測定及び過渡吸収、磁場効果測定など

## イオン液体中でのベンゾフェノン チオフェノール連結化合物の光化学反応

【序】イオン液体 (ILs) はイオンのみからなる極性溶媒であり、有機溶媒に代わる新規な溶媒として近年注目されている。本研究ではベンゾフェノン (BP) チオフェノール (PhSH) 連結化合物の合成をおこない、ILs 中における光化学反応をナノ秒過渡吸収法によって検討した。BP と PhSH がそれぞれ混在した ILs 溶液の光化学反応は既に報告されている[1]。本研究では BP と PhSH とが連結した化合物を用いることで、分子内における水素引き抜き反応を検討することができる。また、合成した化合物は末端にチオール基を持ち、金ナノ粒子と結合をつくるのが可能であるため、金ナノ粒子近傍での光化学反応の検討をおこなうこともできる。そこで、ILs 中における金ナノ粒子近傍での光化学反応についても検討した。

【実験】 < BP-PhSH の合成とその過渡吸収測定 >

BP-PhSH 連結化合物は *p*-Hydroxybenzophenone を原料として以下に示す 2 段階の反応で合成した (Scheme 1)。



Scheme.1 Synthetic routes for BP-PhSH linked compound.

合成した BP-PhSH 連結化合物をイオン液体 *N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA-TFSA) 中、室温にてレーザー励起 (266nm) により過渡吸収を測定した。なお、TMPA-TFSA は前処理として真空乾燥をおこなったものを用いた。また比較として、同様の測定をアセトニトリル (AN) 中でおこなった。

< Au ナノ粒子の作製 >

前処理として真空乾燥させた TMPA-TFSA をシャーレに取り、これに直接 Au をスパッタして、TMPA-TFSA 中に Au ナノ粒子を作製した (Fig.1) [2]。

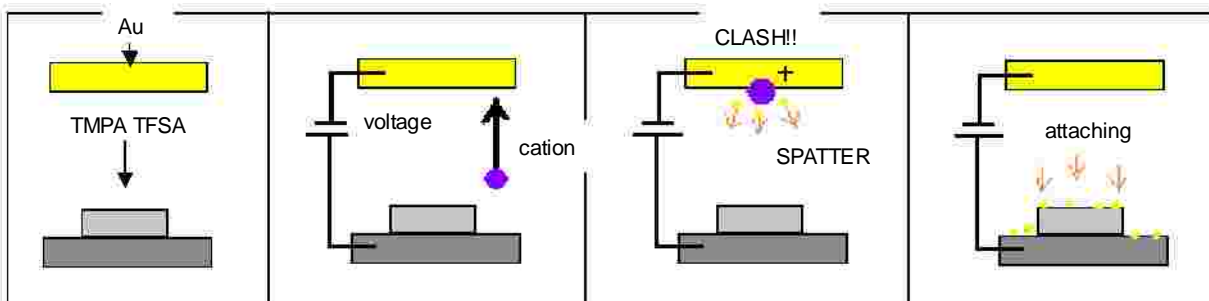


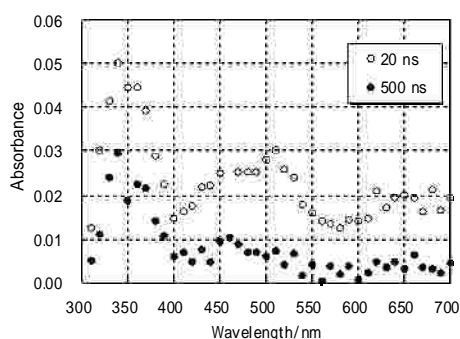
Fig.1 Sketch of sputter deposition onto ionic liquid.

【結果と考察】 Fig.2 は TMPA-TFSA 中の BP-PhSH 連結化合物の過渡吸収スペクトルである。この光反応では、レーザー励起された BP ( $^1BP^*$ ) が項間交差により励起三重項状態 ( $^3BP^*$ ) となり、この  $^3BP^*$  が分子内末端の PhSH から水素を引き抜き、BP ケチルラジカル ( $BPh\cdot$ ) とフェニルチールラジカル ( $PhS\cdot$ ) を生じる。波長 350 nm と 500 nm 付近における吸収は  $^3BP^*$  と  $BPh\cdot$  による吸収と帰属され、450 nm 付

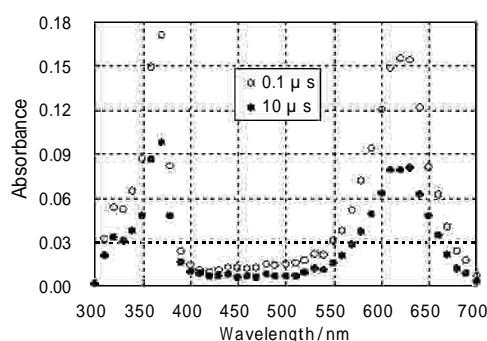
近における吸収は  $\text{PhS}\cdot$  による吸収であると帰属される[1]。Fig.3 は AN 中の BP-PhSH 連結化合物の過渡吸収スペクトルである。TMPA TFSA 中ではスペクトルに大きな違いが現れた。TMPA TFSA 中では波長 600 nm 付近には際立った吸収はないが、AN 中ではその付近に大きな吸収が見られた。この付近の吸収が何に寄るものなのかは今後検討していく。

Fig.4 は TMPA TFSA 中で過渡吸収測定したときの減衰曲線であり、磁場効果が観測された。Fig.5 は AN 中で測定したときの減衰曲線であり、これらのサンプルも磁場効果が観測された。

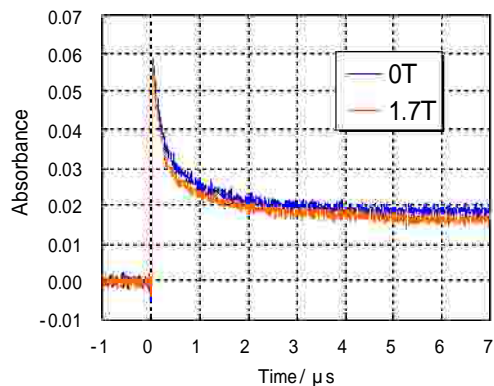
Au ナノ粒子が存在する中でも過渡吸収測定を試みたが、有用なシグナルは得られなかった。



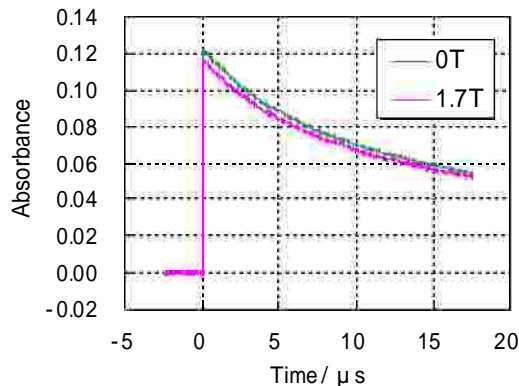
**Fig.2** Transient absorption spectra at room temperature at delay times of 20 ns(?) and 500 ns(?) after laser excitation.



**Fig.3** Transient absorption spectra at room temperature at delay times of 0.1 μs(?) and 10 μs(?) after laser excitation



**Fig.4** A(t)curve observed at 340 nm for the hydrogen abstraction reaction of BP-PhSH linked compound in TMPA TFSA at 0 and 1.7 T.



**Fig.5** A(t)curve observed at 370 nm for the hydrogen abstraction reaction of BP-PhSH linked compound in AN at 0 and 1.7 T.

【今後】 TMPA TFSA または AN において磁場の効果を詳細にみるため、さらに実験回数を重ね、磁場の強さを段階的に上げて測定する。Au ナノ粒子存在下での光化学反応の検討を続ける。

#### 【参考文献】

- [1] Wakasa, M. *J. Phys. Chem.* **2007**, 111, 9434.  
 [2] T.Torimoto, K.Okazaki, T.Kiyama, K.Hirakawa, N.Tanaka, S.Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.

## Brij35 ミセル水溶液中でのベンゾフェノン光反応に対するパルスマイクロ波効果

### 【序】

ベンゾフェノン光反応で生成する三重項ラジカル対は、拡散して散逸生成物を与え、一部は項間交差を経て結合し再結合生成物を与える。反応場にミセルを用いることでラジカル対の散逸を抑制できるので、ラジカル対の電子スピン共鳴遷移を制御し、再結合生成物の収量を変化させることが出来る。本研究では、Brij35 ミセル溶液中でのベンゾフェノン光反応を、磁場中でパルスマイクロ波を照射することで制御した。マイクロ波強度を変化させることで、再結合生成物収量に現れる変化を観測し、パルスマイクロ波による効果を検討した。

### 【実験】

ベンゾフェノン ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), Brij 35 ( $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) の水溶液を、溶存酸素の影響を排除するため窒素で置換したのち、Nd:YAG LASER 第4高調波 266 nm の光を照射することで光反応を進行させた。この時、I 磁場存在下、II 磁場+共鳴パルスマイクロ波照射下、III 磁場+非共鳴位置へのパルスマイクロ波照射下での、ベンゾフェノン光反応における生成物収量変化を観測した。共鳴位置へ照射するマイクロ波強度は、TWT アンプを用いて、①0 dB、Q 値 300 の条件と、②5 dB、Q 値 1100 の条件で測定した。光反応後に得られた試料は、GPC カラムを用いて分離、定量を行い、再結合生成物の収量変化から、本反応系にかかるパルスマイクロ波効果を検討した。

次に、ベンゾフェノン ( $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), Brij 35 ( $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) の水溶液を光反応させ、珪藻土を用いてミセルを排除し、散逸生成物であるベンゾピナコールの回収を行った。抽出にはヘキサンを使用した。

### 【結果と考察】

#### I 光反応に対する Pulse MW 効果

右表は、それぞれの条件下における再結合生成物の収量変化を記述したものである。実験の結果から、照射するパルスマイクロ波を強めることにより、ラジカル対の再結合がより強く促進されていることがわかる。本反応系では生成物に対して非常に大きなマイクロ波効果が働いていることが判明した。

	0 T	磁場印加 (0.34T)	磁場+共鳴MW
収量変化(%)	100	82	90.2
標準偏差(%)	0	0.98	1.58

Table,1 0 dB Q=300 における収量変化

	0 T	磁場印加	磁場+ 共鳴MW	磁場+ 非共鳴MW
収量変化(%)	100	77.1	98.4	80.6
標準偏差(%)	0	4.34	3.89	3.07

Table,2 5 dB Q=1100 における収量変化

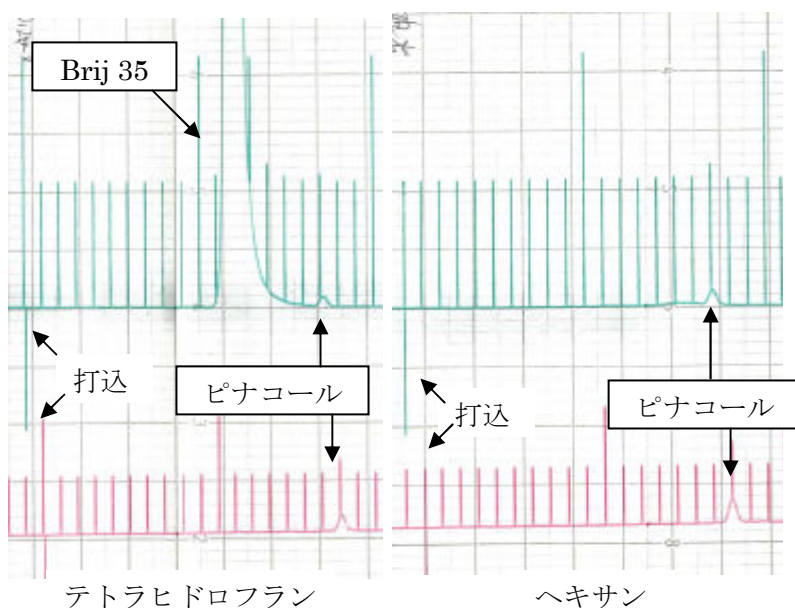
## II 珪藻土を用いた散逸生成物の収集

右の図は、Brij 35 50 m mol ベンゾピナコール 0.5 m mol 水溶液を、Extrelut nt3 カラムを用いて、テトラヒドロフラン、ヘキサンで抽出し、テトラヒドロフランに置換して GPC にかけたものである。

緑の線は RI、赤の線は UV を表しており、5 ml 流れるごとに信号が出てチャートに記載されるようになっている。

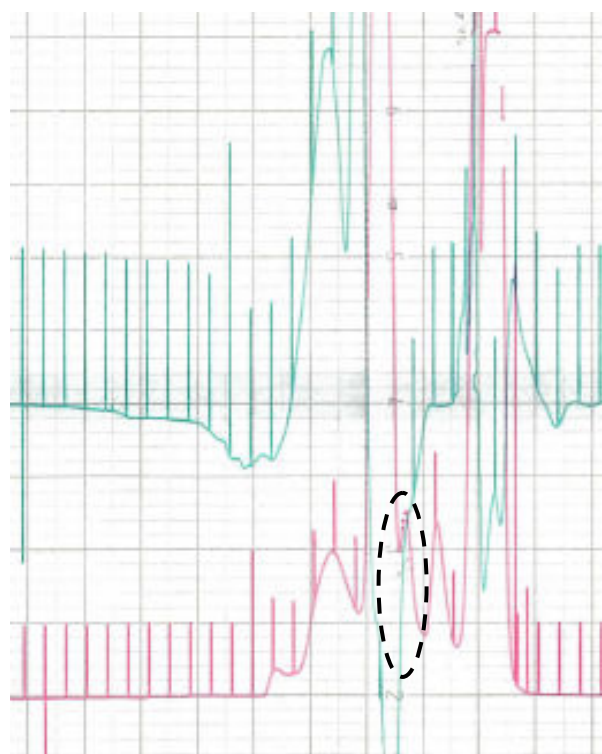
流速は 3.5 ml / min である。

この実験から、散逸生成物の収集に適しているのがヘキサンであるとわかった。



この結果を踏まえて、ベンゾフェノン 3 m mol、Brij 35 50 m mol の水溶液を作成し、0.3 T の磁場存在下、266 nm のレーザー光で反応させ、溶液を珪藻土のカラムにかけて散逸生成物を収集することにした。

右図は抽出後の溶液を GPC にかけたものである。リテンションタイムから、線で囲った位置に溶出されているのがベンゾピナコールである。



[ 今後の予定 ]

散逸生成物であるベンゾピナコールを収集することにより、同位体濃縮の達成を目指していきたい。

# マウス線維芽細胞の成長に対する強磁場の影響

M1 松井弘貴

## 【序】

近年、電気技術の発展により高磁場にさらされる機会が増加している。例えば MRI や NMR などの分析装置である。これらの装置は医療、研究には欠かせないものである。これらの高感度化はより強い磁場を必要とするため、生体に対する強磁場の影響を考慮しなくてはならない。そこで、本研究では強磁場が生体にどのような影響を与えるかを明らかにするためにマウス線維芽細胞 NIH3T3 を強磁場下で培養をおこない、細胞増殖や形態変化の比較を目的とした。

今回は超電導磁石内で細胞培養をおこなうために必要な小型インキュベーターの開発を中心に報告をおこなう。

## 【装置概要】

超電導磁石で用いる小型インキュベーターには下記の条件がある。

強磁場の影響を考慮して非磁性の素材であること。

内部を 37°C、CO<sub>2</sub> 5% Air 95%、湿度 100%、滅菌状態に調整できること。

超電導磁石のボアが直径 60 mm のため小型なこと。

これらの条件を満たすために、素材として非磁性で加工の容易なアクリル板を用いた。保温はインキュベーターを 2 重構造にし、外側に温水を流すことで実現した。CO<sub>2</sub> 5 % Air 95 %は混合ボンベから 10 mL/min で送り、湿度のために蒸留水、滅菌状態のために空気用ディスクフィルター(孔径 0.45 μm)を通してインキュベーターに供給した。装置の簡易図を Fig 1 に示す。

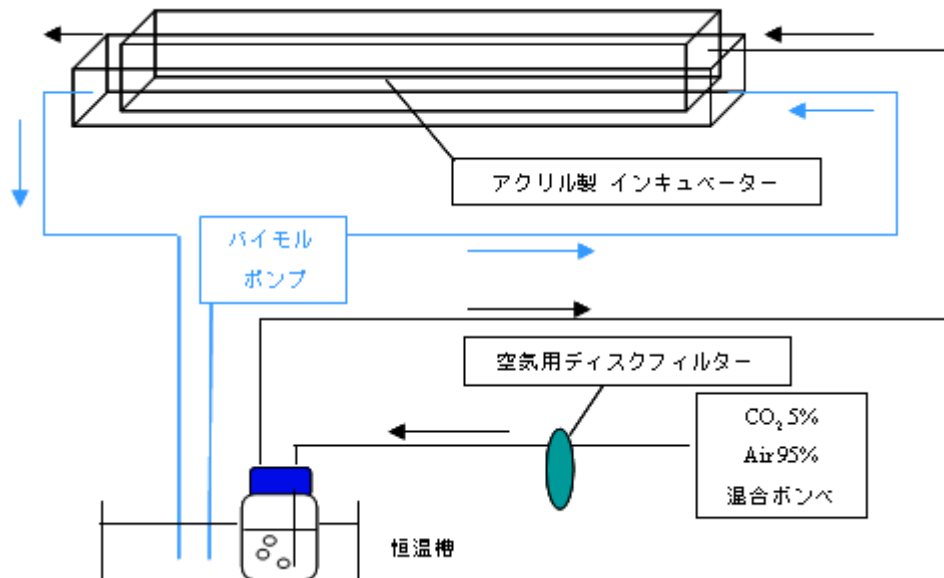


Fig 1. 装置簡易図

小型インキュベーターには通常サイズのディッシュは入らないので、24 穴マルチウェルプレートを使い、培養に用いた。



### 【培養操作】

マウス線維芽細胞 NIH3T3 は Dulbecco Modified Eagle's Medium (DMEM) に fetal calf serum (FBS) を 10 % 添加したメディウムで培養した。切り離したウェル(身の高さ 15.7 mm、外径 19 mm)に  $10^4$  cells/mL に調整した細胞懸濁液を 1 mL 入れ、培養をおこなった。

作製した小型インキュベーターと標準的なインキュベーターの差異を確認するために、切り離したウェルをそれぞれの環境で培養をおこない、細胞数と形態を比較した。

培養後の細胞はリン酸緩衝ホルマリン溶液で固定し、ギムザ染色液で染色をおこなった。

### 【結果と考察】

超電導磁石内に固定した小型インキュベーターと標準的なインキュベーターで培養をおこなったそれぞれの細胞写真を以下に示す。(染色はしていない)

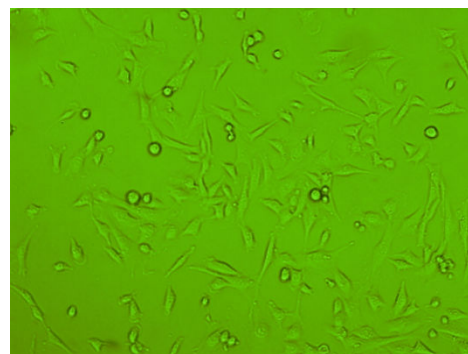
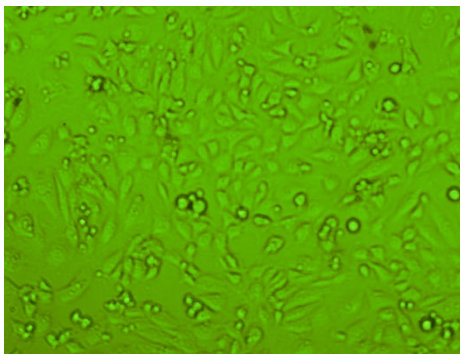


Fig 2. 作製したインキュベーターで培養した細胞

Fig 3. 標準的なインキュベーターで培養した細胞

小型インキュベーターで培養した細胞は標準的なインキュベーターで培養した細胞に比べて大きく、形態がはっきりとしていなかった。さらなる実験条件の検討が必要である。

ギムザ染色液で染色した細胞を以下に示す。

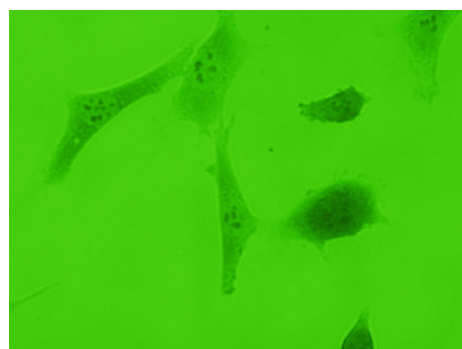


Fig 4. 倍率 10×10

Fig 5. 倍率 10×40

細胞染色をすることで高い倍率でも細胞の形状をはっきりと確認することができた。

### 【今後の予定】

さらなる培養条件の模索

超電導磁石を用いて強磁場下での培養をおこなう。

細胞増殖曲線

## 磁性光触媒ナノ粒子の合成とその光反応の磁場効果

理工学研究科博士前期課程 2 年 阿部俊貴

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )代表とする半導体光触媒に関する研究は、1971 年の本多、藤嶋による水の光触媒分解の発見以来、多くの研究がなされている。酸化チタン光触媒には、紫外光を吸収することで防汚、脱臭、抗菌などの効果があることが知られており、産業への応用展開が期待されている。近年では、抗菌タイルや建築材料など、実用化されている光触媒製品もあり、光触媒は安価で環境にやさしい化学技術として、一般にも広く認知されている。現在は小規模な産業であるが、光触媒の反応効率の向上ができれば、大規模な実用化が可能になり、地球に降り注ぐ太陽光を利用し、環境汚染問題のみでなくエネルギー問題の解決に寄与することも期待できる。

光触媒反応は、バンドギャップエネルギー以上の光励起により電子と正孔を生成することから始まる光触媒反応は、ラジカルイオン対が生成する電子移動反応と類似なので、本質的に磁場の影響を受けると考えられる。しかし、光触媒反応に対する磁場効果の研究は非常に少ない。本研究では、磁場により電子と正孔の電荷分離状態を長寿命化することで、光触媒反応の効率の向上を目指している。さらに、ナノ空間において磁性体との界面でおこる光化学反応の磁場効果は、我々の知る限り報告されていないため、その点についても大変興味もたれる。

そこで本研究では、酸化鉄粒子を酸化チタンでコーティングしたコアシェル型磁性光触媒ナノ粒子の合成を試みた。さらに、合成した磁性光触媒粒子を用いた空気中（酸素存在下）での 2-プロパノールの光触媒分解反応に対する磁場効果を検討した。

磁性光触媒ナノ粒子は、塩化鉄水溶液の液相還元法と、TTIP(チタニウムテトライソプロポキシド)のゾルゲル法により合成した。粒子の確認には、透過型電子顕微鏡(TEM)を使用した。得られた TEM 画像を図 1 に示す。電子密度の差から、黒色の濃い部分が酸化鉄、薄い部分が酸化チタンであるとわかる。TEM 観察では、ほぼ全ての酸化鉄粒子が酸化チタンにより被覆され、コアシェル構造になっていることが確認できた。その粒径は約 20-30 nm であった。

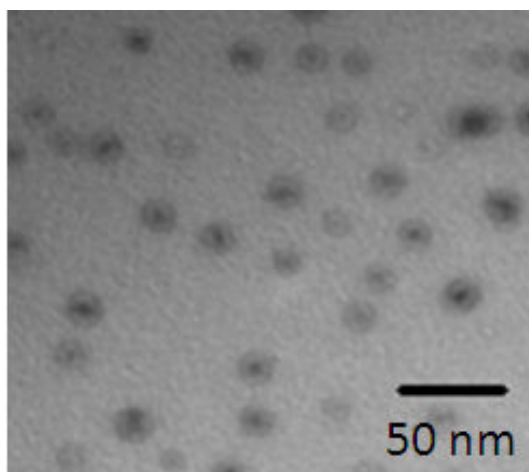


図 1. 磁性光触媒粒子の TEM 画像

次に、合成した磁性光触媒粒子を 2-プロパノールに分散させ、電磁石により発生させ



た 0 T および 1.5 T の磁場下で, Xe ランプにより 30 分間光照射を行った。生成物は GC および GC-MS で同定し, 内部標準法で定量した。

酸素存在下での 2-プロパノールの酸化チタンによる光触媒反応は, 光触媒上で進行する有機分子の酸化反応として代表的な反応であり, 主生成物としてアセトンが生成する。表 1 に, 0 T および 1.5 T の磁場下で生成するアセトンの収量 ( $Y(0\text{ T}), Y(1.5\text{ T})$ ) と相対的収量  $R(1.5\text{ T}) (=Y(1.5\text{ T})/Y(0\text{ T}))$  を示す。この表から 1.5 T の磁場を印加することで 2-プロパノールの分解生成物であるアセトンの収量が, 0 T の場合より (12±2) % 増加することがわかる。この結果により, 磁性光触媒ナノ粒子を用いた光触媒反応が, 磁場により反応効率が向上することをはじめて見いだした。

比較のために, 磁性体を含まない酸化チタン光触媒ナノ粒子を用いて, 同じ光触媒反応の磁場効果の測定を行った。結果を表 2 に示す。磁性体を含まない場合でも, 1.5 T の磁場を印加することで, アセトンの収量が (9±2) % 増加することがわかった。これらの結果から, 磁性光触媒ナノ粒子の方が, 磁場効果が若干大きいことが示された。

表 1. 磁性光触媒反応の磁場効果

Run	$Y(B) / \text{mmol}$		$R(1.5\text{ T})$
	B = 0 T	B = 1.5 T	
1	0.0189	0.0213	1.13
2	0.0198	0.0226	1.14
3	0.0213	0.0230	1.08
4	0.0173	0.0193	1.12
5	0.0171	0.0190	1.11
6	0.0170	0.0189	1.11
Average			<b>1.12</b>
Standard deviation			2 %

表 2. 光触媒反応の磁場効果

Run	$Y(B) / \text{mmol}$		$R(1.5\text{ T})$
	B = 0 T	B = 1.5 T	
1	0.0209	0.0234	1.12
2	0.0199	0.0214	1.08
3	0.0201	0.0223	1.11
4	0.0173	0.0187	1.08
5	0.0183	0.0202	1.10
6	0.0197	0.0210	1.07
Average			<b>1.09</b>
Standard deviation			2 %

現在は, より大きな磁場効果が観測できるように, 粒子サイズおよびコアシェル構造 (コアの大きさ, 酸化チタン層の厚さ) など, 磁性体の構造が磁場効果に与える影響を詳細に調べるとともに, 磁性光触媒反応の磁場依存性の測定を行っている。今後は, 過渡吸収スペクトル測定などの物理化学的手法を用いることで, 磁性光触媒反応の磁場効果のメカニズムを検討する予定である。

# MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究

M2 岡田倫英

## 【序論】

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(MFE)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り MFE は反応場に強く依存するので、反応場を評価できるプローブとして用いることができる。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 MFE の研究で、イオン液体中に局所構造が存在することを提唱した<sup>1,2)</sup>。本研究では重原子を含まない系における励起三重項ベンゾフェノン(<sup>3</sup>BP\*)とフェノール(PhOH)の水素引き抜き反応に対する MFE を検討し、アルキル鎖長が異なるイオン液体中を用いアルキル鎖長が反応場に対してどのような影響を与えるのかを調べることを目的とする。

【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。イオン液体に BP(20 mM)と PhOH(110 mM)をそれぞれ溶かして、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、0-25 T の磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

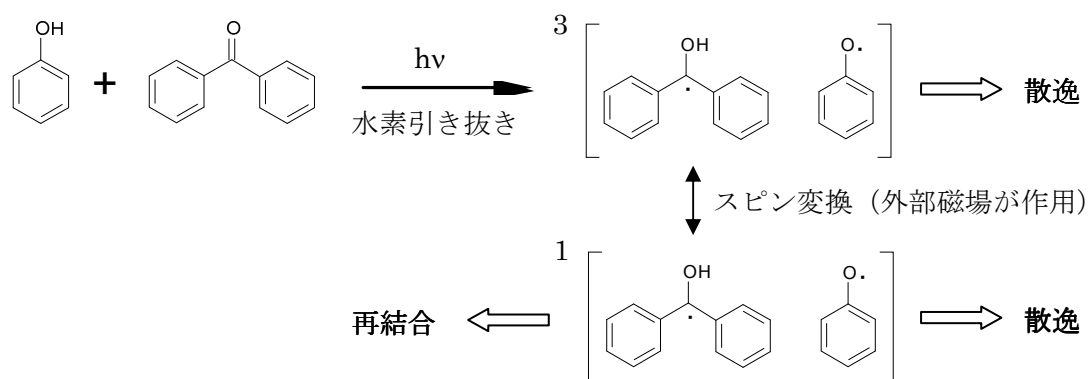


図1 BP と PhOH の光化学反応

【結果と考察】図 2 はイオン液体  $N,N,N$ -Trimethyl- $N$ -propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (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、25 T の磁場を印加することで 13% のラジカル収量の減少を確認した。よりアルキル鎖長の長いイオン液体  $N,N,N$ -Trimethyl- $N$ -octylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMOA TFSA) 中で 25 T の磁場を印加した場合は約 10% のラジカル収量の減少を確認した。図 3 に BPK の低磁場領域における相対散逸ラジカル収量  $R(B) = Y(B \text{ T}) / Y(0 \text{ T})$  を各イオン液体中で測定したものを示す。TMPA TFSA 中では 2 % ほど増加 (hyperfine coupling 機構) したのち減少 ( $\Delta g$  機構) し、TMOA TFSA 中では 5 % と大きく増加し、より高磁場で  $R(B)$  の減少を確認した。

TMOA TFSA 中の方がラジカル対の束縛が強いため hyperfine coupling 機構の寄与が大きくなったと考えられる。このことからアルキル鎖長が長くなることで局所構造の束縛が強くなることが示唆される。

当日は、高磁場までの磁場依存性とアルキル差長が局所構造に与える影響についても詳しく議論する。

#### 【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

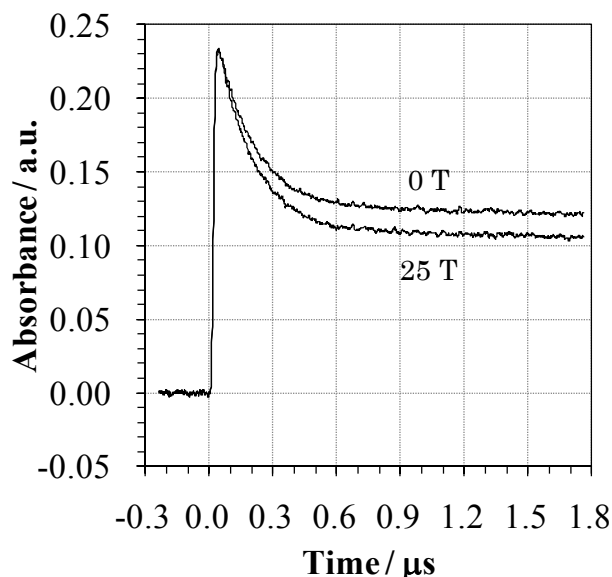


図 2 545 nm における  $^3\text{BP}^*$  (初期の速い減衰成分) と BPK (遅い減衰成分) の吸光度の時間変化

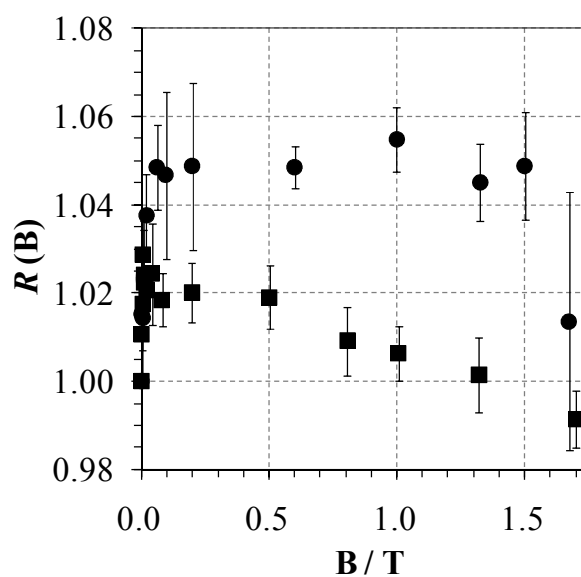


図 3 BPK の磁場依存性 (●:TMPA TFSA 中、■:TMOA TFSA 中)

# チオベンゾフェノンの励起三重項状態の失活挙動から見る イオン液体中の部分構造の特徴

博士後期課程 2 年  
田中 深雪

## 【序論】

チオベンゾフェノン(TBP)の励起三重項状態( $^3\text{TBP}^*$ )は、基底状態との衝突により失活する(Fig 1). 自己消光(SQ)と呼ばれるこの失活は、分子衝突が抑制される環境下では抑制される. 例えば、ミセル水溶液中では、界面活性剤分子の集合体からなるミセルのケージ内に TBP が閉じ込められているため、ミセルのケージ効果により $^3\text{TBP}^*$ と TBP の衝突が抑制され、その結果 SQ が抑制される. また、高い粘度を持つ分子性溶媒中では、溶媒粘度により分子拡散が抑制されるため、すなわち、溶媒の粘度効果によって $^3\text{TBP}^*$ と TBP の衝突が抑制され、その結果 SQ が抑制される. このように TBP の SQ は部分構造を持たない分子性溶媒、および部分構造を持つミセル水溶液のいずれの溶媒中でも観測されるが、その抑制要因が両溶媒中では明らかに異なる. よって、TBP の SQ 現象は溶質分子の周囲の局所的な反応環境を反映する.

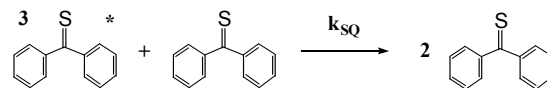


Fig 1. Reaction scheme of self quenching of TBP.

近年、アニオンとカチオンのみから成るイオン液体が新しい反応の場として注目を集めている. そして、最近の研究により、イオン液体中には部分構造が存在することが明らかにされた<sup>1,2</sup>. しかし、その特徴を示唆する報告は少なく、今後、更なる研究が必要とされている.

本研究は、TBP の SQ 現象をプローブとして、イオン液体中の部分構造の特徴付けを行うことを目的とする. 2009 年度冬の研究会時点では、イオン液体中の部分構造は、溶質分子の拡散と同じ時間領域の寿命を持つことが明らかになっていた(実験手法・結果の概要は当日発表). 今回は、イオン液体中における TBP の自己消光速度の温度依存性を調べ、部分構造への温度の影響を報告する.

## 【実験】

ナノ秒過渡吸収法により、イオン液体 *n*-Octyl trimethyl ammonium bis(trifluoromethane sulfonyl) amide (TMOA TFSA)中における、TBP の自己消光速度( $k_{\text{SQ}}$ )を種々の温度下(269.5–333K)で測定した. TMOA TFSA および TBP は合成したものをを用いた.

## 【結果】

Fig 2(次ページ)に TBP(34.1 mM)の TMOA TFSA 溶液中、510 nm における $^3\text{TBP}^*$ の減衰の時間変化を示す. いずれの温度においても、 $^3\text{TBP}^*$ の減衰は一成分から成っていた. また、溶液温度の増加に伴い、 $^3\text{TBP}^*$ の減衰速度( $k_{\text{ex}}$ )は増加した.

Table 1 に $k_{\text{ex}}$ の TBP 濃度依存性の測定(Fig 2, Inset)から得られた自己消光速度( $k_{\text{SQ}}$ )、および、結果の外挿から得た $^3\text{TBP}^*$ の自然寿命( $\tau^3\text{TBP}^*$ )、溶媒粘度から予測される拡散律速速度( $k_{\text{diff}}$ )を示す. 溶液温度の増加に伴い、 $\tau^3\text{TBP}^*$  は減少し、 $k_{\text{SQ}}$  は増加した. また、いずれの温度下においても、 $k_{\text{SQ}}$  は $k_{\text{diff}}$  よりも大きな値であった. さらに、TMOA TFSA の融点(281 K)以下では、溶液温度の増加に伴い $k_{\text{SQ}}$ と $k_{\text{diff}}$ の比( $k_{\text{SQ}}/k_{\text{diff}}$ )が増加するという温度依存性が観測された. しかし、融点以上では、 $k_{\text{SQ}}/k_{\text{diff}}$ に明確な温度依存性は観測されなかった.

【考察】イオン液体中における TBP の SQ の抑制要因の検討結果から、 $k_{SQ}$  には溶媒の粘度および部分構造によるケージの2つの分子拡散の抑制効果が反映される。一方、Stokes-Einstein の関係式

$$k_{diff} = \frac{8000RT}{3\eta} \quad \dots(1)$$

から算出した  $k_{diff}$  には溶媒の粘度のみの分子拡散の抑制効果が現れる。よって、 $k_{SQ}/k_{diff}$  はイオン液体中の部分構造のケージによる分子拡散の抑制の程度を表す指標となると考えられる。さらに、部分構造のケージによる分子拡散の抑制の程度は、部分構造の寿命に依存する。これらのことを踏まえると、 $k_{SQ}/k_{diff}$  の温度依存性の結果から、イオン液体の部分構造の寿命は、過冷却液体状態では温度に依存し、281–333 K 範囲の液体状態では温度に依存しないということが示唆される。

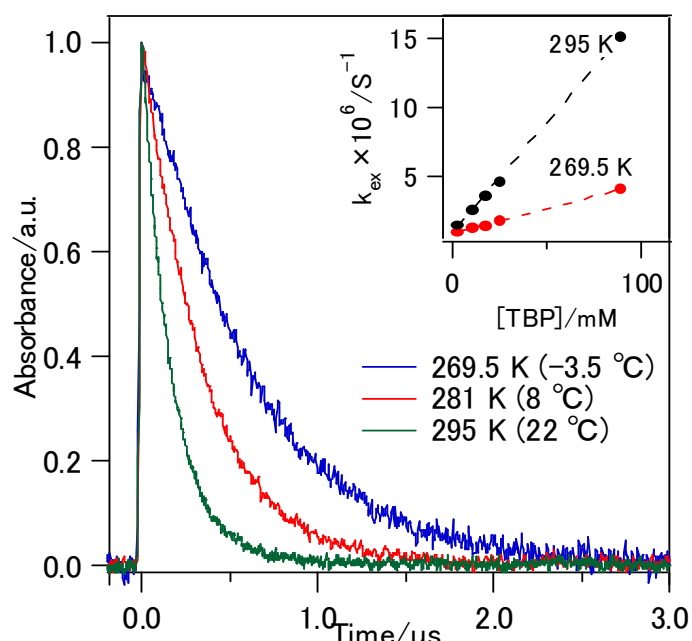


Fig 2. Time profiles of decay of the triplet excited thiobenzophenone ( ${}^3\text{TBP}^*$ ) in TMOA TFSA observed at 510 nm. The Inset is TBP concentration dependence of  ${}^3\text{TBP}^*$  decay rate.

Table 1. Rate Constant of Self Quenching ( $k_{SQ}$ ) and Life Time ( $\tau^3\text{TBP}^*$ ) of Triplet Excited Thiobenzophenone

Temperature/K	$\tau^3\text{TBP}^*/\mu\text{s}$	$k_{SQ}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	<sup>a)</sup> $k_{diff}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{SQ}/k_{diff}$
269.5	1.15	$3.28 \times 10^7$	$1.01 \times 10^7$	3.2
273	1.09	$4.06 \times 10^7$	$1.20 \times 10^7$	3.4
281	0.99	$6.74 \times 10^7$	$1.62 \times 10^7$	4.2
285	0.94	$8.42 \times 10^7$	$2.08 \times 10^7$	4.0
289	0.92	$1.06 \times 10^8$	$2.61 \times 10^7$	4.1
293	0.88	$1.28 \times 10^8$	$3.20 \times 10^7$	4.0
295	0.86	$1.41 \times 10^8$	$3.57 \times 10^7$	4.0
303	0.81	$1.97 \times 10^8$	$4.96 \times 10^7$	4.0
313	0.72	$3.06 \times 10^8$	$7.22 \times 10^7$	4.2
323	0.66	$4.41 \times 10^8$	$1.06 \times 10^8$	4.2
333	0.54	$6.07 \times 10^8$	$1.54 \times 10^8$	4.0

a) Calculated values from the viscosity with Stokes-Einstein equation.

### 【今後の予定】

- ・ カチオンのアルキル鎖長を伸長したイオン液体中で、 ${}^3\text{TBP}^*$ の失活挙動の観測を試みる。
- ・ プローブ現象の再検討

### 【参考文献】

- 1)Iwata, K.; Okajima, H.; Saha, S.; Hamaguchi, H. O. *Acc.Chem.Res.* **2007**, *40*, 1174.
- 2)Wang, Y. T.; Voth, G. A. *J.Phys.Chem B* **2006**, *110*, 18601.