

**若狭研究室**  
**2010 年度 冬の研究会**  
**[第 16 回]**

2011 年 1 月 22 日 – 23 日

群馬県 伊香保温泉 ホテル勝保

主催：埼玉大学大学院理工学研究科／理学部基礎化学科 若狭研究室

日時：2011 年 1 月 22 日 – 23 日

会場：ホテル勝保（伊香保温泉）

## 参加者

坂口 喜生（理研）

### 若狭研究室 OB&OG

石井 伸治

小林 佑輔

前山 智明

早瀬 裕子

### 若狭研究室

若狭 雅信（教授）

矢後 友暁（助教）

### 学生

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. ナノ構造体中での分子の拡散運動  
矢後 友暁（助教） pp.1 – 2
2. 有機 EL 素子の発光に対する磁場効果  
鈴木 康修（B4） pp.3 – 4
3. チイルラジカルを用いた MFE プローブの開発  
松岡 弘晃（B4） pp.5 – 6
4. ジアリアルエテン誘導体のフォトクロミック反応  
村田 龍太郎（B4） pp.7 – 8
5. イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応の検討  
岩崎 祿代（M1） pp.9 – 10
6. ベンゾフェノン光反応におけるパルスマイクロ波を用いた炭素同位体濃縮法の検討  
岩見 法之（M1） pp.11 – 12
7. マウス線維芽細胞 NIH3T3 の成長に対する強磁場の影響  
松井 弘貴（M1） pp.13 – 14
8. 磁性光触媒反応の磁場効果  
阿部 俊貴（M2） pp.15 – 16
9. 磁場効果測定を利用したイオン液体のアルキル鎖長効果の研究  
岡田 倫英（M2） pp.17 – 18
10. 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  
田中 深雪（D2） pp.19 – 20

## ナノ構造体中での分子の拡散運動

矢後友暁

【序】溶液中の化学反応において、分子の拡散運動は反応速度を決める重要な役割を果たす。均一な溶液中では、分子の拡散運動は近似的に Stokes-Einstein の式によって記述される。しかし、媒体の構造が不均一である場合、溶質分子がどのようにその媒体中を移動していくかを捉えることは困難である。

本研究では、ナノメートル程度の構造もつ媒体中で、分子がどのように移動し拡散していくかを光化学反応に対する磁場効果を測定することによって研究した。

### (1) メゾポーラスシリカ MCM-41 細孔内での溶質分子の拡散

メゾポーラスシリカ MCM-41 は、均一なナノメートルオーダーの細孔をもつ多孔体であり、触媒や膜材料としての研究が進んでいる。MCM-41 の細孔は、基本的には一次元円筒状であるとされている。このようなナノメートルサイズの一次元円筒状の空間に分子が閉じ込められた場合、分子がどのような挙動を示すかは、物理化学的見地から非常に興味深い。一次元細孔内を溶液で満たし、分子がどのように拡散していくかを研究した。ラジカル対が一次的に拡散する場合、外部磁場方向に対するラジカル対の配向は変化することではなく、双極子-双極子相互作用によるスピン緩和は起こらない。しかし、SLE 解析より、実験結果を再現するためには双極子-双極子相互作用によるスピン緩和が必要であることがわかった。このことから、MCM-41 細孔中では、ラジカルは一次的ではなく三次元的に拡散していることがわかった。また、水素結合によるクラスタリングの効果で細孔内部の溶液の粘度がバルクの粘度より高くなることが明らかになった[1]。

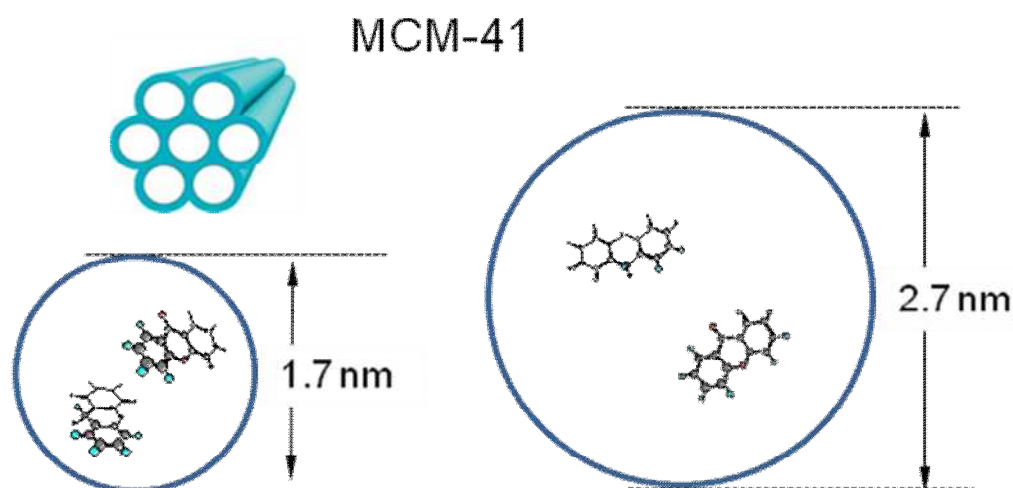


図1 実験に用いた二種の MCM-41 の細孔径。

## (2) イオン液体中での溶質分子の拡散

イオン液体は、アニオン分子およびカチオン分子からなる常温で液体の新奇な物質であり、その物性を明らかにするため、現在様々な研究がなされている。イオン液体中で、ナノ秒過渡吸収法により、光化学反応に対する磁場効果を測定した[2,3]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA) 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 TFSA 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[4]、TMPA TFSA 中で観測された大きな磁場効果は、イオン液体が高い粘度をもつことでは説明できないことがわかった。Cage モデルを用いた解析より、イオン液体中では、溶質分子の拡散がナノメートルオーダーの空間に閉じ込められていることを明らかにした[5]。しかし、これまでのモデルでは回転相関時間から見積もられる粘度と並進拡散定数から見積もられる粘度が大きく異なるという矛盾点があった。そこで、二つの粘度領域を持つ拡散モデルにより解析を行った[6]。解析結果より、イオン液体中 TMPA TFSA 中では、ラジカル間距離が 1.9 nm 程度離れた溶媒和イオン対が非常に安定に存在することが示唆された。見積もられる溶媒和イオン対の寿命は 100 ナノ秒程度である。

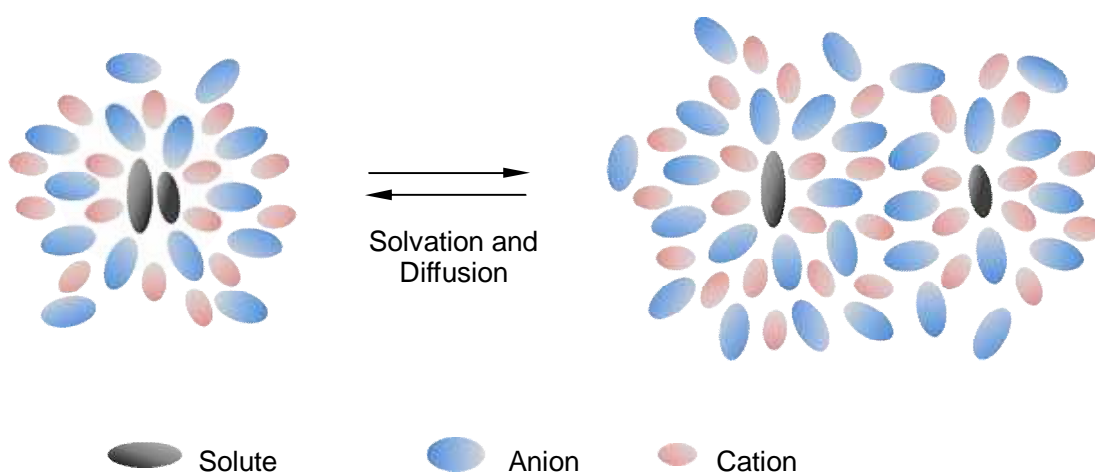


図2 イオン液体中で生成する溶媒和ラジカル対の模式図

[1] Maeyama, T.; Matsui, H.; Yago, T.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22190. [2] Wakasa M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9434. [3] Hamasaki A.; Yago, T.; Takamasu, T.; Kido, G.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3375. [4] Hamasaki A.; Yago, T.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14185. [5] Wakasa, M.; Yago, T.; Hamasaki, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10559. [6] Yago, T.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. C* in press.

# 有機 EL 素子の発光に対する磁場効果

鈴木 康修

【序】有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）とは、有機薄膜に電場をかけて陰極側から電子，陽極側から正孔を注入し，これらのキャリアが電荷最結合して生成した励起状態（励起子）からの発光現象である。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，その EL 強度の磁場依存性を超伝導磁石（～5 T）を用いて測定した。

【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，パルス電圧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（ $I(0\text{ T})$ ）に対する磁場印加時の発光強度（ $I(B\text{ T})$ ）を磁場効果（ $R(B) = I(B\text{ T})/I(0\text{ T})$ ）として評価した。

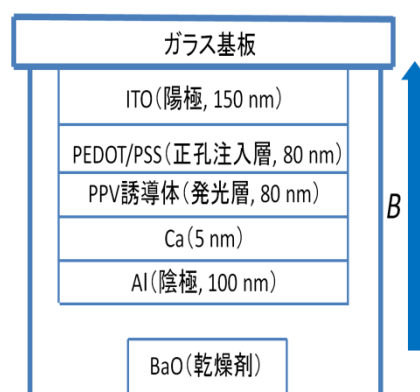


Fig. 1 素子の構造

【結果・考察】素子面を磁場と垂直になるように設置し，10 ms パルス電圧を印加，磁場を 0 T→5 T→0 T のように掃引して測定した磁場効果の結果を Fig. 2 に示す。磁場効果は低磁場領域で急激に大きくなり飽和し，またその大きさは電圧に依存した。こうした低磁場領域での磁場効果はすでに報告されているが[1]，本研究により，高磁場領域で EL 強度が減少することが分かった。

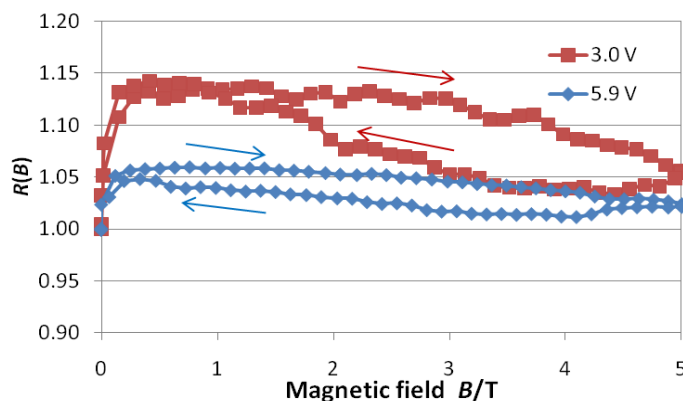


Fig. 2 EL 強度に対する磁場効果

磁場を上げる過程と下げる過

程とで強度が異なっているが，これが真にヒステリシスなのか，単に輝度劣化を反映しているものなのかは，さらに実験を進めていき検討していく予定である。なお，Fig. 2 では測定開始時と終了時に発光強度がほぼ同じになっているが，終了時の発光強度が開始時のそれより小さくなってしまふことがよくあり（例えば Fig. 3），低分子 EL についても同様の報告がなされている[2]。ただし，輝度が劣化している場合においても，短時間の磁場掃引では磁場効果の大きさ自体は変化していないことを，すでに複数の素子について確認している。

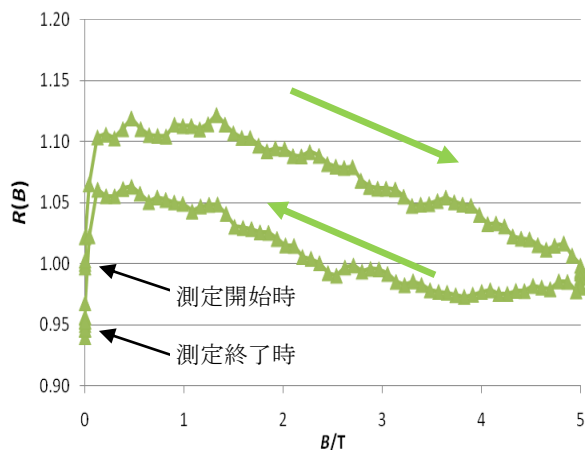


Fig. 3 EL 強度の磁場効果

測定条件・素子は Fig.2 (3.0 V) と同じである.

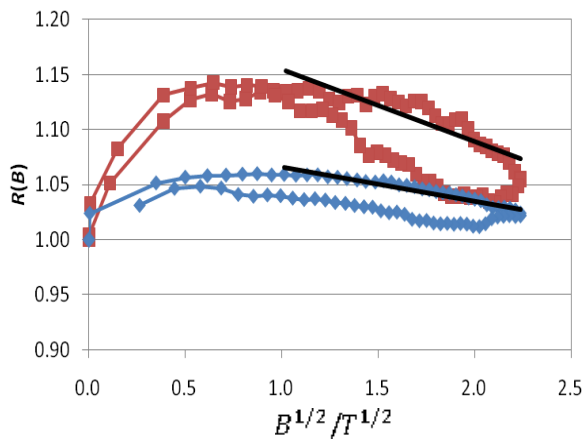


Fig. 4  $B^{1/2}$  プロット

用いているデータは Fig.2 のものである.

高磁場領域での EL 強度の減少は、夏の研究会時点と同様に  $\Delta g$  機構であると考えていたが、 $B^{1/2}$  プロットについて、線形性が必ずしも良くないこと、また傾きが電圧によって異なることから、単純にこの機構であると断定はできないと考えられる (Fig. 4) .

これらの測定は超伝導磁石の励磁速度の問題から、1回の測定を行うのにおよそ1時間かけて行っているため、今後は素子への通電時間を出来る限り短くしつつ高磁場を印加する実験、また EL 強度の磁場方向依存性を測定していく予定である.

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

[2] Yuichiro Goto, Takuya Noguchi, Utahito takeuchi, Kunitada Hatabayashi, Yasushi Hirose, Takayuki Uchida, Takehiko Sasaki, Tetsuya Hasegawa, Toshihiro Shimada, *Organic Electronics*, **2010**, 11, 1212.

## チイルラジカルを用いた MFE プローブの開発

## 【序論】

我々の研究室では、過渡吸収法を用いた MFE プローブの開発を行ってきた。しかし、過渡吸収測定において、吸収が弱いものや励起三重項とラジカルの吸収が重なるものでは、ラジカルの磁場効果のダイナミクスを詳細に検討できない。そこで、本研究では、磁場効果のダイナミクスを詳細に検討できるような装置の開発として、発光を用いた MFE プローブの開発を行った。また、この装置を用いて、磁場効果を測定することができる光化学反応系の検討を行った。

## 【実験】

- ① キサントン (1 mM) と 4-APDS (0.5 mM) を含む SDS ミセル溶液 (80 mM) をフィルターでろ過し、Ar バブリングを 25 分間行った後、0 – 1.7 T の磁場下でナノ秒過渡吸収測定を行った。過渡吸収は、Flow の装置を用いて N<sub>2</sub> バブリングを行いながら測定した。励起光は 355 nm を用いた。
- ② TMPA TFSA (イオン液体) に 4-APDS (2 mM) を溶かし、Ar バブリングを 1.5 時間行った後、ナノ秒過渡吸収測定を行った。励起光は 355 nm を用いた。
- ③ レーザー (355 nm) によって発生した p-アミノフェニルチイルラジカルに、532 nm のレーザーを照射することで励起状態の p-アミノフェニルチイルラジカルを生成し、その発光測定を試みた。(2 段階励起)  
溶液は①、②でそれぞれ使用したものを用いた。

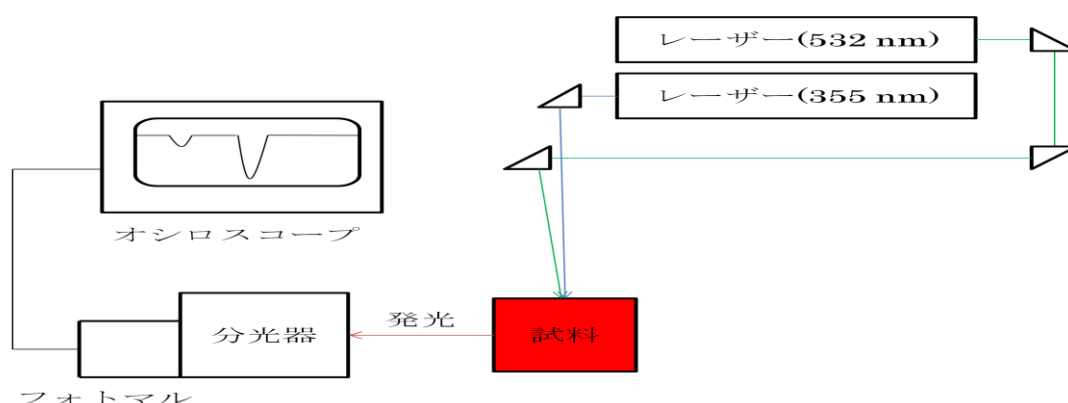


図1 2段階励起装置の概略図

## 【結果と考察】

キサントンと 4-APDS を含む SDS ミセル溶液のナノ秒過渡吸収測定によって得られた三重項増感反応による相対散逸ラジカル収量  $R(\mathbf{B}) = \frac{Y(\mathbf{B}, T)}{Y(0, T)}$  の磁場依存性を図 2 に示す。図 2 より、



0.3 T まで  $R(B)$  が増加し、その後はゆっくりと  $R(B)$  が減少するという磁場効果が得られた。

キサントンと 4-APDS を含む SDS ミセル溶液の 2 段階励起によって、励起状態の p-アミノフェニルチイルラジカルからの発光を確認できなかった。

今回の実験では、界面活性剤 SDS から形成されるミセルのカゴ効果によって、光化学反応で発生したラジカル対の拡散を制限し、磁場効果を観測しやすい環境を作ったが、その粘性により、発光が消失したものと考えられる。そこで、内部粘性が低く、カゴ効果を持つと言われているイオン液体中での p-アミノフェニルチイルラジカルの発光と過渡吸収を測定した。

4-APDS TMPA TFSA 溶液の過渡吸収スペクトルを図 3 に示す。360 nm および 580 nm における吸収が p-アミノフェニルチイルラジカルによる吸収と帰属される。

TMPA TFSA 中での p-アミノフェニルチイルラジカルの発光スペクトルを図 4 に示す。非常に弱い発光であるが、630 nm 付近に励起状態の p-アミノフェニルチイルラジカルの発光極大を確認できる。

TMPA TFSA 中では、過渡吸収や発光のシグナルが非常に小さかったため、磁場効果を測定できなかった。シグナルが小さい理由として、シグナルが立ち上がっている間に、TMPA TFSA の Cage 内で p-アミノフェニルチイルラジカルの再結合が急速に進んでいることが考えられる。

そこで、今後は TMPA TFSA 中での三重項増感反応を用いて、p-アミノフェニルチイルラジカルが容易に再結合できない状況を作り、過渡吸収や発光のシグナルが強くなるのを確認した後、磁場効果を測定する予定である。

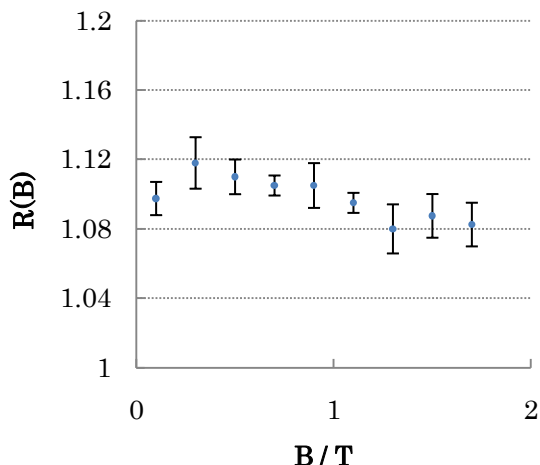


図 2 相対散逸ラジカル収量の磁場依存性

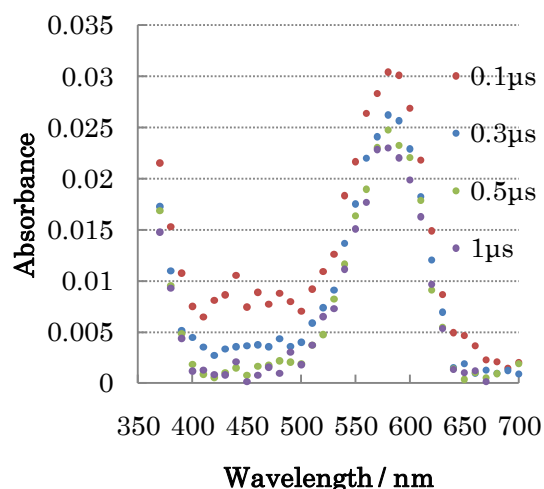


図 3 4-APDS TMPA TFSA 溶液の過渡吸収スペクトル

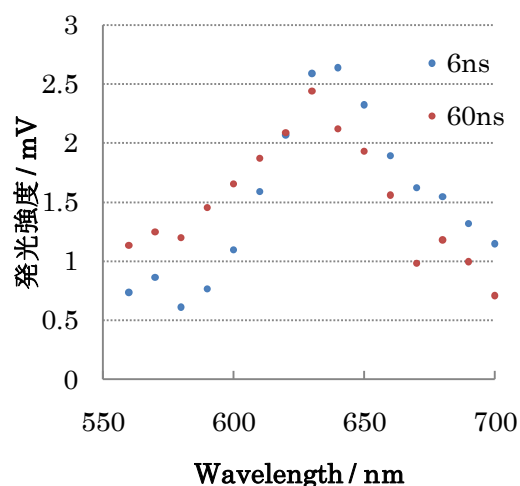


図 4 発光スペクトル

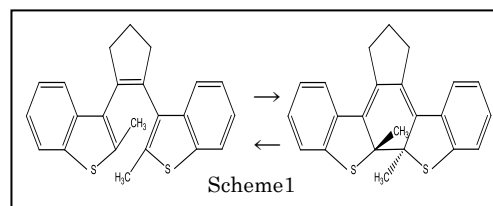
## ジアリールエテン誘導体のフォトクロミック反応

村田 龍太郎

【序論】フォトクロミック反応は、光照射で分子構造が変化し、可視部に新たな吸収帯が現れることで試料が着色し、反応が可逆的に起こるものである。今回用いたジアリールエテンは、紫外光照射で着色体が生成し、可視光照射のみでもとに戻ることができる分子で、Scheme1に示したような開環・閉環反応を起こす。現在光学デバイスとしての応用に関して数多くの研究がなされている。特に置換基を適切に修飾することで種々の発色分子の設計、熱・光安定性を向上させることができる。これまでの研究から、ジアリールエテン類は、励起状態にて環化反応に寄与するアンチパラレル(a.p)型と、反応には無関係なパラレル(p)型のコンフォメーションが存在することが明らかとなっている。

本研究では、ナノ秒レーザー時間分解分光測定法を用いて、溶媒などの実験条件を変え、環化反応におけるパラレル体の関与と、短寿命成分の挙動の変化を観測した。更に、類似ジアリールエテン誘導体についても同様の実験を行い、結果に関連性が見られるか検討した。

【実験】1,2-ビス(2-メチルベンゾ[b]チオフェン-3-イル)ペルフルオロシクロペンテン(BTF6)の開環反応および閉環反応を、ナノ秒過渡吸収法により n-ヘキサン中で測定した。閉環反応では 266 nm 励起(6 mJ)、開環反応では 532 nm 励起(40 mJ)で行った。



【結果と考察】閉環反応において、2成分の減衰曲線(Fig.1b)が観測され、短寿命成分は酸素による消光作用を受け、長寿命成分の生成量に変化は見られなかった。また、スペクトルの形状は時間によらず一定であり、スペクトル変化(Fig.1c)が BTF6(C)の UV-vis スペクトル(Fig.1a)と一致したことから、短寿命成分は、閉環体の電子構造に近い構造を有すると仮定した。

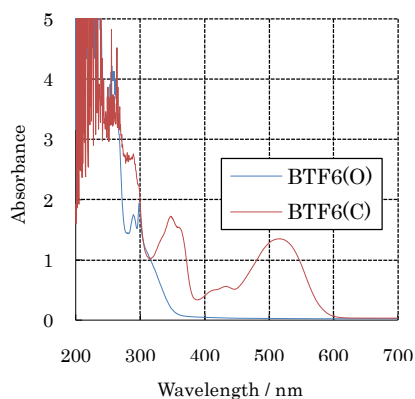


Fig.1a UV-vis スペクトル(BTF6)

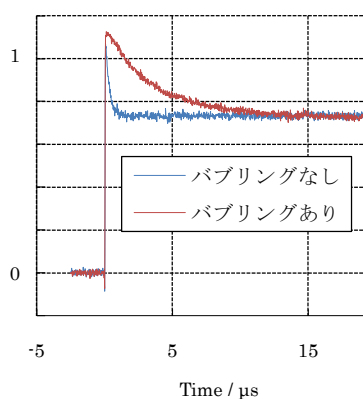


Fig.1b 閉環反応の減衰曲線(520nm)

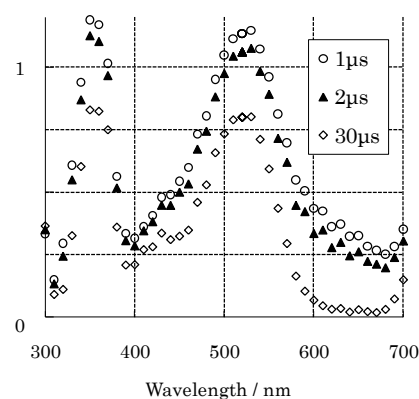


Fig.1c 閉環反応のスペクトル変化

一方、開環反応においては減衰成分は観測されず(Fig2a)、スペクトル変化(Fig2b)から BTF6(C)のブリーチングと帰属した。スペクトル変化における 520nm、350nm の吸収のピーク BTF6(C)の定常状態の吸収と帰属した。

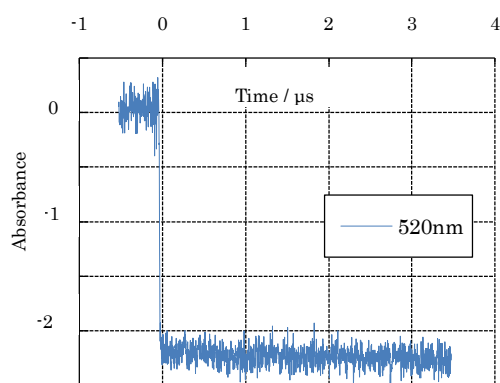


Fig.2a 開環反応の減衰曲線(520nm)

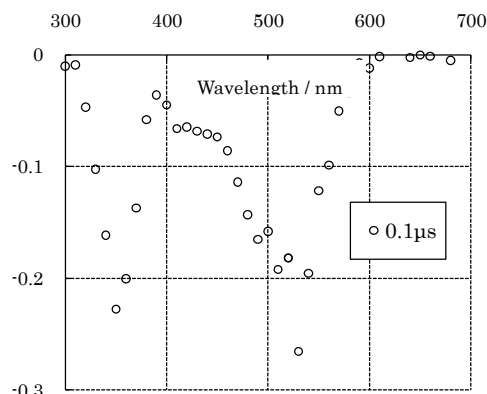
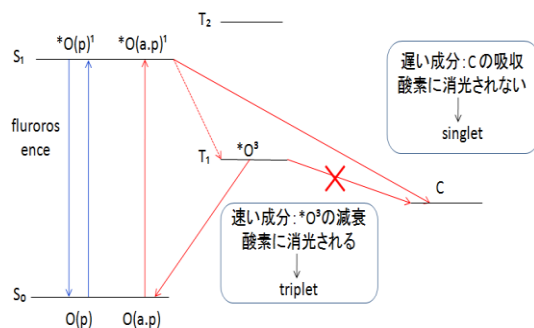


Fig.2b 開環反応のスペクトル変化

以上より、短寿命成分は三重項状態にあり、BTF6(C)の生成量は脱気の有無に無関係であるにも関わらず、お互いに独立した成分同士ではないこと、また濃度消光の影響が無いことが分かった。閉環反応のみでナノ秒領域の寿命をもつ成分について、反応に無関係な平行型の三重項成分の影響が考えられるが、閉環体に近い電子構造をもつ成分という仮定に反する。

左図に、反応に寄与するアンチ平行体のみの反応機構を示した。しかし、光環化量子収量がほぼ 1 の類似ジアリールエテン誘導体でも同様の実験を行ったところ、引き続き減衰成分が観測されたので、別の反応機構を考える必要がある。現地点では、平行体も閉環反応を起こす何らかの反応経路を持っている可能性を考えている。



【今後の予定】

- (1) 溶媒を変え、減衰曲線の変化があるのかどうかを確認する。
- (2) HABI の磁場効果測定

## イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応の検討

【序】ナノサイズの金ナノ粒子には表面プラズモン共鳴 (SPR) という特殊な光学的性質があり、この性質を利用した研究や応用が幅広くおこなわれている。SPR によって入射光は捕捉され、狭い空間だがエネルギーを局在化させることができる。すでに入射光の  $10^5 \sim 10^6$  に及ぶエネルギーの増強が実現されている[1]。本研究の目的は、この金ナノ粒子の SPR を利用して、光化学反応を引き起こすことである。いくつかの有機分子の光化学反応を、ナノ秒過渡吸収法で検討した。

【実験】 金ナノ粒子の調製：スパッタ法[2]を用いて、イオン液体中に金ナノ粒子を調製した。使用したイオン液体は *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA TFSA) と *N,N,N*-trimethyl-*N*-octylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMOA TFSA) の2種類である。これらは合成したもので、活性炭等で洗浄した後真空引きで乾燥させてから使用した。

試料溶液の調製：測定する有機分子をイオン液体に溶かした溶液と、金ナノ粒子を含んだイオン液体溶液を合わせて攪拌して調製した。

ナノ秒過渡吸収測定：励起光は、金ナノ粒子のSPRだけを誘起させるために、Nd:YAGレーザーの第二高調波 (波長532 nm) を用い、検出光はキセノンフラッシュランプを用いた。試料は溶存酸素を除くため、Arバブリングを十分におこなった。

【結果・考察】 金ナノ粒子の調製：Fig.1 はイオン液体中に調製した金ナノ粒子の紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトルである。波長520 nm 付近にある吸収ピークが、SPRによるものである。なお、この試料は調製してから約30日が経過したものである。調製した直後はこのような明確なピークは見られないが、時間が経つにつれてSPRによる吸収ピークが現れる。

イオン液体中で金ナノ粒子がある程度分散しているのは、正に帯電している金がイオン液体のアニオンに取り囲まれることで安定化されるからだと考えられている[3]。しかし、実験でUV-visスペクトルは変化していることから、粒子はアニオン分子に完全に取り囲まれているわけではなく、粒子の熱運動によってある程度の凝集は起こってしまうと考えられる。実際、調製した金ナノ粒子を加熱するとUV-visスペクトルは変化し、常温で保存するよりも早くSPRによる吸収ピークが現れた。

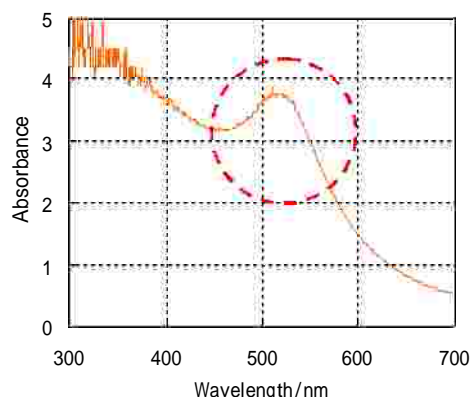


Fig.1 スパッタ法でイオン液体中に調製した金ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトル。光路長 5 mm。

試料溶液の調製：Fig.2 は測定する有機分子と金ナノ粒子が混在したイオン液体溶液のUV-visスペクトルである。SPRによる波長520 nm付近のピークはフラットになったが、それでも吸収が残っていることがわかる。有機分子を加えたことで、金ナノ粒子が凝集することはなかった。

ナノ秒過渡吸収測定：Fig.3 は波長532 nmのレーザーを照射したときに得られたシグナルであるが、吸収は見られなかった。

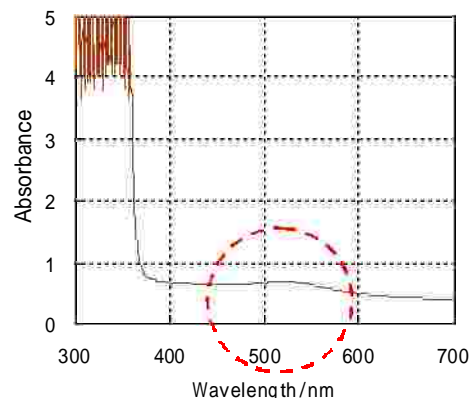


Fig.2 金ナノ粒子と有機分子が混在したイオン液体溶液のUV-vis スペクトル。光路長 5 mm。

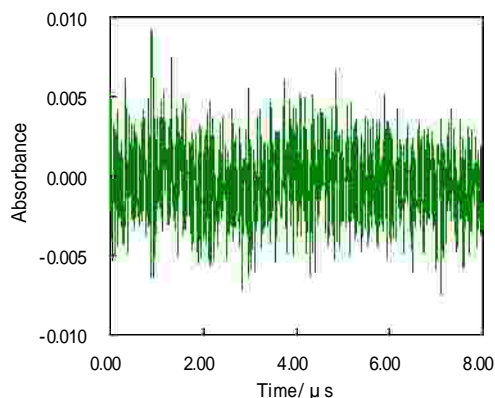


Fig.3 金ナノ粒子と有機分子が混在したイオン液体溶液の減衰曲線。シグナルはない。

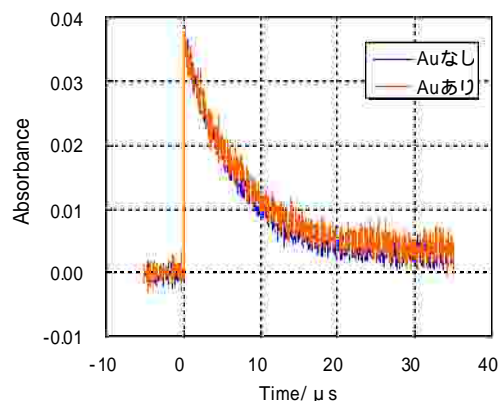


Fig.4 波長 355 nm のレーザー励起における減衰曲線。青線は金ナノ粒子が入っていない試料。橙線は入っている試料。

金ナノ粒子と有機分子に何かしらの相互作用は働いているのかどうかを確認するために、レーザーの波長を355 nmに変えて測定をおこなった。比較するために、金ナノ粒子を含んでいない試料でも測定をおこなった。その結果がFig.4である。比較しやすいようにトップの位置は合わせてある。二つの減衰曲線を見てわかるように、金ナノ粒子の有無によって減衰曲線に違いは現れず、相互作用はないと考えられる。

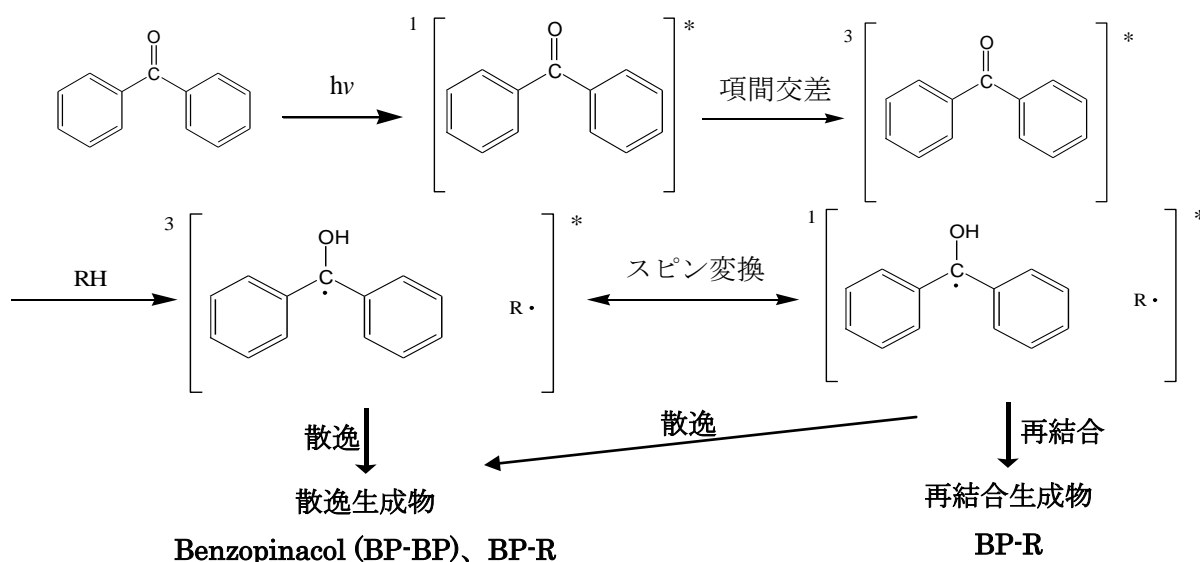
シグナルが得られなかった原因として、有機分子がSPRを示す金ナノ粒子の近くに存在していないことと、金へのエネルギー移動が挙げられる。そのため新規化合物の合成をして同様の測定をおこなったが結果は変わらず、金ナノ粒子のSPRを利用して光化学反応を引き起こすことはできなかった。

- [1]K. Ueno, S. Juodkazis, T. Shibuya, Y. Yokota, V. Mizeikis, K.Sasaki, H. Misawa, J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6928 [2] T.Torimoto, K.Okazaki, T.Kiyama, K.Hirakawa, N.Tanaka, S.Kuwabata, Appl. Phys. Lett., 89, 243117 (2006) [3] T.Torimoto, S.Kuwabata, K.Okazaki,真空蒸着法を用いるイオン液体中でのナノ粒子合成, 触媒, 49, 630 (2007)

## ベンゾフェノン光反応におけるパルスマイクロ波を用いた炭素同位体濃縮法の検討

## 【序論】

三重項ラジカル対を生成する光化学反応では、磁場とマイクロ波によって制御することが出来る。よって、磁場により縮退の解けた三重項副準位間のエネルギー差に相当するパルスマイクロ波を照射することで、同位体濃縮が可能となる。しかし、反応系の選択、生成物の分離は非常に難しく、報告例はない。本研究では、三重項ベンゾフェノン (BP) による Brij35 ミセルからの水素引き抜き反応を用いて、散逸生成物であるベンゾピナコールを分離し、同位体比測定法を検討するため、GC-MS による測定法の模索を行った。



## 【実験・結果・考察】

BP ( $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ), Brij 35 ( $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ) の水溶液を ESR 試料管 ( $\phi=0.75 \text{ mm}$ ) へ流速  $0.1 \text{ ml/min}$  で流し、Nd:YAG laser 第 4 高調波  $266 \text{ nm}$  の光を用いて光反応を進行させ、反応後の溶液を回収した。BP カルボニル位に  $^{12}\text{C}$  を持つものを再結合生成物に、 $^{13}\text{C}$  を持つものを散逸生成物に濃縮させるため、 $^{12}\text{C}$  中心ラジカルの特クトルの共鳴周波数にあたるパルスマイクロ波を照射した。

回収した溶液はまず Extrelut NT3 カラムを用いて Brij35 と再結合生成物を除去し、GPC カラムを用いてベンゾピナコールを回収した。また、GC-MS を用いた同位体比の測定法について検討した。

下のスペクトルは、ベンゾフェノン、右はベンゾピナコールをそれぞれ GC-18A にて分析したチャートである。測定条件は試料導入部である気化室の温度を 180℃、カラム温度を 50℃で 5 分の後 180℃で 20 分、検出器の温度 180℃に設定し測定を行った。

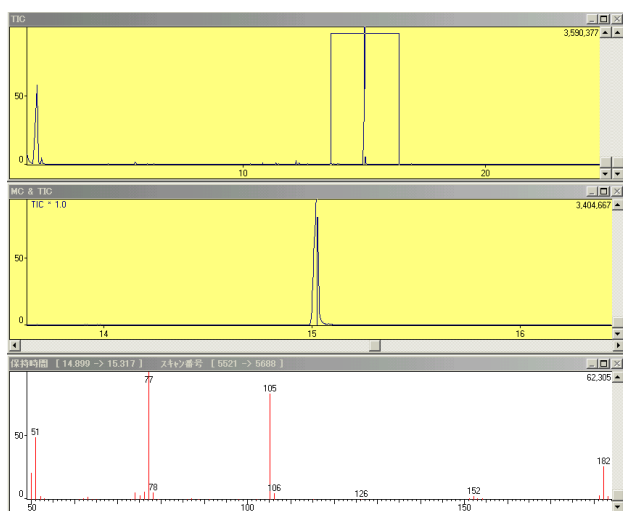


図2 BPのGC測定結果

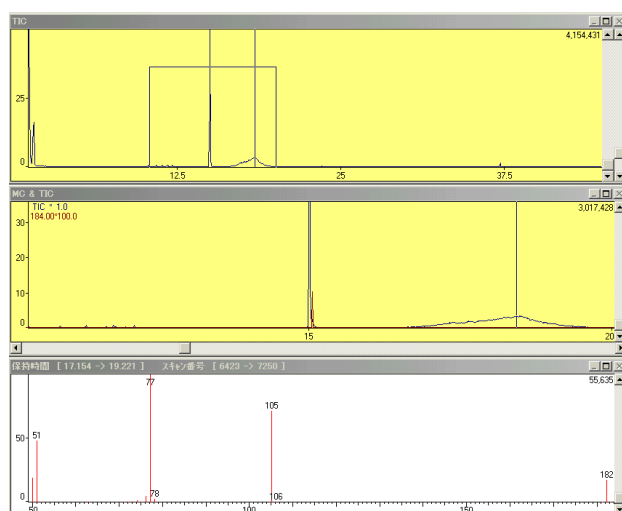


図3 BenzopinacolのGC測定結果

図2から、ベンゾフェノン骨格を持つ物質のリテンションタイムは15分である。図2でリテンションタイムが2箇所に分かれているのは、ベンゾピナコールは融点の180～190℃付近で分解するからである。そのため、気化室で分解したものが15分頃に、電子照射するまでベンゾピナコール骨格を保持していたものが18分頃に分離されている。そこで、このピークを用いて同位体比測定を行うこととする。

#### 【今後の予定】

現在、同位体比が測定出来る十分な量のベンゾピナコールが収集出来ていないため、今後はより多くのベンゾピナコールを集めて、GC-MS、ESI-MSを用いて同位体比の測定を行って行きたい。

# マウス線維芽細胞 NIH3T3 の成長に対する強磁場の影響

若狭研究室 博士前期課程 1 年 松井弘貴

## 【はじめに】

地磁気は地表面の位置によって約 35~70  $\mu\text{T}$  の幅があり、ある種の動物の方向決定や渡りに関係している。直流電流を利用する場所、例えば電力を利用する輸送システム、アルミニウム生産などの産業プロセスでは人工的な静磁場が必ず発生する。電車やリニアモーターカーの内部では、最大 2 mT の磁束密度の発生が報告されている。酸化アルミニウムの電解還元では、作業者はそれらを上回る最大 60 mT の磁場に暴露している。また、近年の電気技術の発展により磁気共鳴画像法 (Magnetic Resonance Imaging)、研究用の核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) が開発され、医学的診断において強磁場の利用が急増した。一般的な MRI の磁束密度は 0.2~3 T であるが、研究分野では患者の全身スキャンにはそれを上回る最大 9.4 T の磁場を利用している。このように、人体が磁場に暴露される機会が増加しており、人体に対する磁場の安全性を考慮する必要がある。

生体に対する磁場の影響は静磁場・変動磁場・パルス磁場で様々な磁場強度・時間領域で、実験対象としては微生物から哺乳類までの多方面からの研究が報告されている。<sup>[1]</sup> しかし、データの再現性が乏しく、統一された結論に至っていない。そのため、実験精度を高めると同時に、より多くの生体に対するデータが必要であると考えられる。

本研究では、超電導磁石内部で長期間の細胞培養をおこなうためのインキュベーター (培養装置) を開発し、人体と同じ哺乳類の細胞であるマウス線維芽細胞 NIH3T3 を (5 T) で培養し、細胞数と細胞形態の比較をおこなうことで細胞の成長に対する強磁場の影響の観察を目的とした。

## 【装置開発】

インキュベーターの材料には超電導磁石による強磁場の影響を考慮してガラスを選択した。ガラスを二重構造にして温水を流すことで内部温度を細胞培養に適した 37°C に調整した。さらに、温度均一性を高めるために、熱伝導率の低いアクリル樹脂を保温ジャケットとして用いた。

インキュベーター内には 5 個ウェルを設置できるようにした。各位置での磁束密度を Fig 1 に示す。このインキュベーターを用いて長期間の細胞培養が可能な培養システムを開発した。(Fig 2)

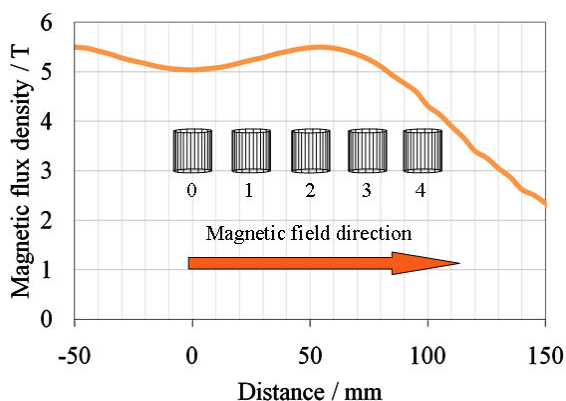


Fig 1. インキュベーター内の各ウェルの位置と磁束密度

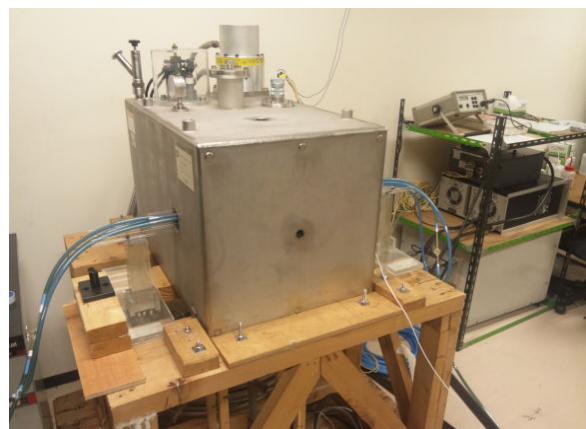


Fig 2. 装置の全体



### 【実験】

マウス線維芽細胞 NIH3T3 を  $4 \times 10^4$  cells/mL で外径 19 mm のウェルに 1 ウェルあたり 1 mL の培地量に調整して播種した。10%牛胎児血清(FBS)を含む Dulbecco Modified Eagle's Medium (DMEM) 培地中で磁場条件、地磁気下条件で最大 48 時間の培養をおこなった。それぞれの条件で培養した細胞の細胞数の計数をおこなった。

(同様の手順で培養した細胞をギムザ染色液で染色をおこない、細胞形態の比較をおこなった。)

### 【結果と考察】

超電導磁石内部と外部で同時に培養をおこない、それぞれのガラスインキュベーターが細胞の培養を差異なくおこなうことできるかを細胞数で比較した。評価は超電導磁石内部(磁場印加なし)での 24 時間培養した細胞数  $N$  と外部での細胞数  $N'$  の相対細胞数  $R = N / N'$  でおこなった

(Fig 3)

細胞数は誤差範囲ながら超電導磁石内部(磁場印加なし)の方が外部で培養した場合よりも多くなっていた。試行回数が少ないため、判断はできないが、現在のところ実験操作が原因で、インキュベーターには問題がないと考えている。

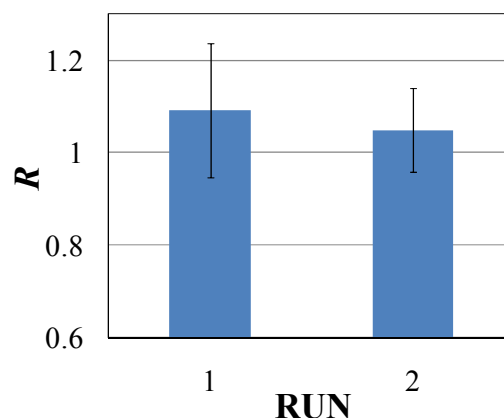


Fig 3. 相対細胞数

### 【今後の予定】

磁場印加なしで培養した場合の細胞数比較の積算を上げる。(24 時間、48 時間培養)

磁場を印加しながら培養をおこない、細胞数、細胞形態の比較をおこなう。

### 【参考文献】

[1] 上野照剛、重光司、岩坂正和 編：生体と電磁界(2003)

## 磁性光触媒反応の磁場効果

# Magnetic field effect on the photocatalytic reaction of 2-PrOH with magnetic photocatalyst

理工学研究科博士前期課程 2 年 阿部俊貴

### Abstract:

Magnetic field effects on the photocatalytic reaction of 2-propanol with core shell-type magnetic-photocatalytic nanoparticles were studied under magnetic fields of 0-1.5 T. Upon irradiation of 2-propanol solution containing dispersed magnetic-photocatalytic nanoparticles, decomposition reaction of 2-propanol generated acetone as the main products. The yield of acetone was found to increase with increasing magnetic fields from 0 to 1.5 T. An increase of about 12 % in the yield was observed at 1.5 T. The observed magnetic field effects can be explained by the magnetically induced blocking of the recombination of electrons and holes in the semiconductor.

**Keywords:** photocatalyst, magnetic field effects, magnetic nanoparticles, photocatalytic reaction

### 1. 序論

光触媒は、環境浄化等に有効な素材として多くの研究がなされている。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って、電子と正孔を生成することから始まる。この光触媒反応は、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、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。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、大変興味もたれる。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を用い、2-プロパノールの光触媒反応に対する磁場効果を検討した。

### 2. 実験

磁性光触媒粒子は、塩化鉄水溶液を用いた液相還元法とチタンアルコキシドの加水分解法を利用して調製した。光路長 1 cm の石英セルに、粒子を含む 2-プロパノール溶液を入れ、0 T と 1.5 T の定常磁場下で、500 W キセノンランプで照射した。1 時間照射後、GC-FID により光触媒反応生成物の定量分析を行った。また、粒子を含む 2-プロパノール溶液を脱気し同様の測定を行い、照射前後での UV-Vis スペクトルを測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 磁性光触媒粒子

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 Fig. 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。

#### 3.2 アセトンの生成量に対する磁場効果

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。Table 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。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  $(12 \pm 2)\%$  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。

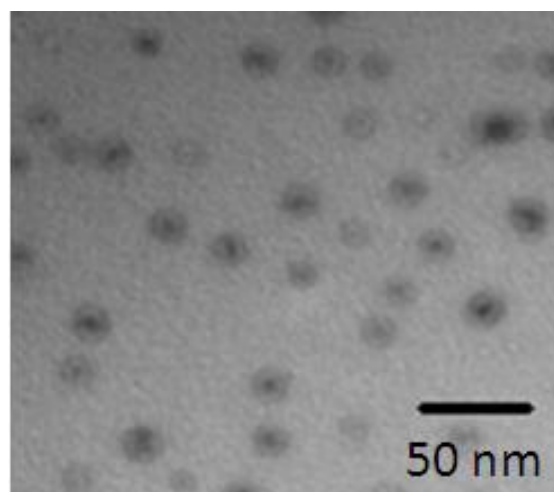


Fig. 1. TEM images of magnetic-photocatalytic nanoparticles

Table 1 Yields of Acetone ( $Y(B)$ ) and Relative Magnetic Field Effects ( $R(B)$ ) Observed at Room Temperature for the Photocatalytic Decomposition Reaction of 2-propanol with Magnetic-Photocatalytic Nanoparticles in the Absence and Presence of an External Magnetic Field of 1.5 T

Run	Y (B) / mmol		R (1.5 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			0.02

### 3.3 捕捉電子の収量の磁場効果

Fig. 2 は、脱気下で磁性光触媒粒子を含む 2-プロパノール溶液の光照射前後で観測した UV-Vis スペクトルを示している。酸化チタンの捕捉電子の吸収は、脱気下でアルコールを添加し光照射すると酸化チタン粉末が青く着色するときに見られる吸収と同じであり、ESR スペクトルの対比から  $Ti^{3+}$  による吸収であると報告されている[1]。Kamat らによってエタノールを正孔捕捉剤とし酸化チタンコロイドの捕捉電子の UV-Vis スペクトルも報告されている[2]。Fig. 2 は、捕捉電子と帰属されるスペクトルの強度が 0 T と比較して 1.5 T の磁場印加により 29 % (at 530 nm) 増加している。したがって、1.5 T の磁場印加により電子と正孔の再結合過程が抑制され捕捉電子が増加していると考えられる。

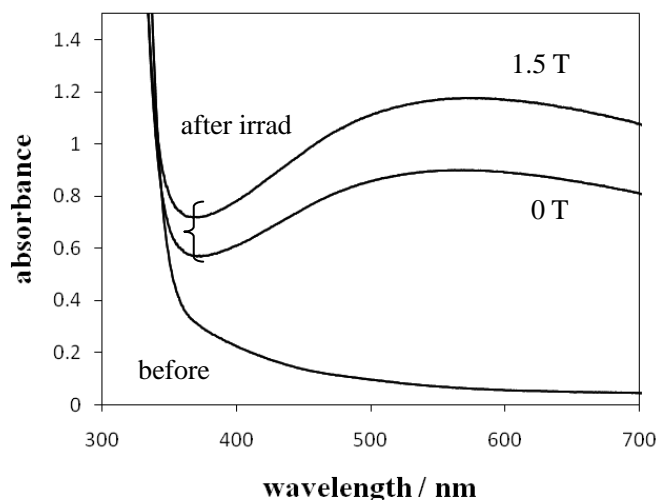


Fig. 2 UV-vis spectra of 2-propanol solutions containing magnetic photocatalytic nanoparticles observed at room temperature before irradiation (bottom) and at 1 h after irradiation under 0 T (middle) and 1.5 T (top), respectively.

#### 参考文献

- [1] T. Murakata, R. Yamamoto, Y. Yoshida, M. Hinohara, T. Ogita, S. Sato, *J. Chem. Eng. Jpn.* 31, 21(1998)  
 [2] P. V. Kamat, I. Bedja, S. Hotchandai, *J. Phys. Chem.*, 98, 9137(1994)

## 磁場効果測定を利用し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】通常、NaCl で代表される無機塩は 800~1000 度の高い融点を持つが、有機物のアニオンとカチオンで構成されるイオン液体と呼ばれる塩は常温で液体の塩である。また、イオン液体はその特異な物性（不揮発性、高イオン伝導性、熱的・化学的安定性）から様々な研究がなされており、物理化学の分野でも高い注目を集めている。近年、それら様々な物理化学的測定から、イオン液体は液体でありながらナノスケールの内部構造（局所構造）を持つとの興味深い報告が多数なされている。

磁場効果はラジカル分子の磁氣的パラメータ（ $\Delta g$  値, Hyperfine coupling constant など）と分子の拡散速度によって大きさが変わる現象なので、反応場に強く影響される現象である。つまり磁場効果の結果を詳細に分析すれば反応場を評価できるということである。我々の研究室でもイオン液体 *N,N,N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（TMPA TFSA）中での励起三重項ベンゾフェノン（<sup>3</sup>BP\*）とチオフェノール（PhSH）間の水素引き抜き反応の磁場効果の研究で、イオン液体中に数ナノメートルの局所構造が存在することを提唱した<sup>1),2)</sup>。

本研究ではイオン液体のアルキル鎖長に注目し、TMPA TFSA と、それとは異なるアルキル鎖長を持つイオン液体 *N,N,N*-トリメチル-*N*-オクチルアンモニウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（TMOA TFSA）、*N*-デシル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（DTMA TFSA）を用いた（図 1）。また、重原子効果を除くため PhSH とは異なり、<sup>3</sup>BP\* とフェノール（PhOH）の水素引き抜き反応に対する磁場効果を測定した。アルキル鎖長がプロピル、オクチル、デシルと異なるイオン液体中で得られた磁場効果を詳細に調べるため、Stochastic Liouville Equation 解析などの数値解析も行い、局所構造に対するアルキル鎖長効果の検討を行った。

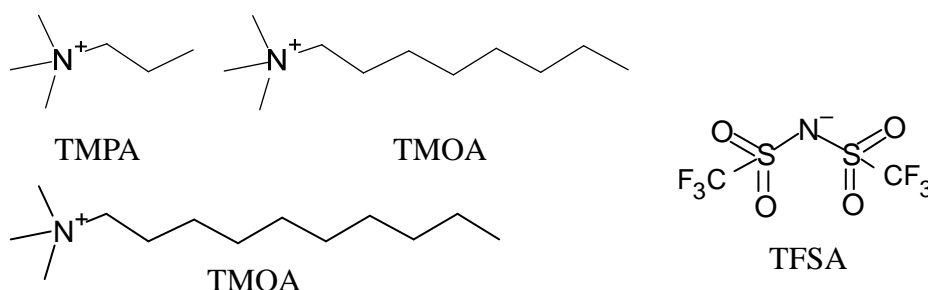


図 1 使用したイオン液体

【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、0-30 T の磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

【結果と考察】図 2 はイオン液体 TM PA TFSA 中での <sup>3</sup>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、30 T の磁場を印加することで 15%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 TMOA TFSA 中と DTMA TFSA 中でも同様に磁場効果を調べ、その磁場を印加した場合の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図 3 に示す。TMPA TFSA 中では 2 %ほど増加 (hyperfine coupling 機構)したのち減少 ( $\Delta g$  機構)しているが、アルキル鎖長が伸びるにつれて hyperfine coupling 機構による増加が大きくなり、より高磁場側で  $R(B)$ の減少を確認した。

アルキル鎖長が伸びるにつれ、ラジカル対の束縛が強くなり 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、SLE 解析の結果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。

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

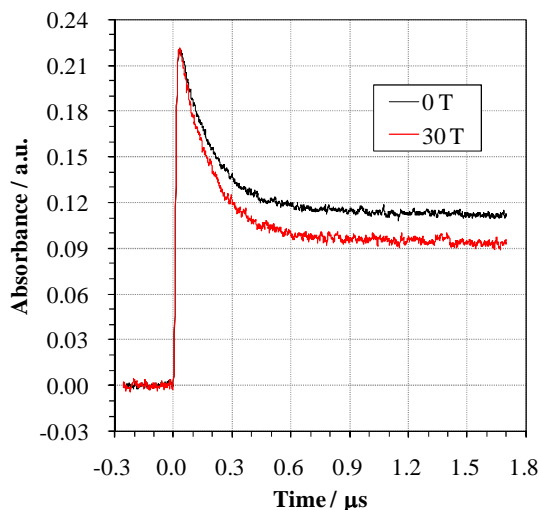


図 2 545 nm における <sup>3</sup>BP\*と BPK の吸光度の時間変化

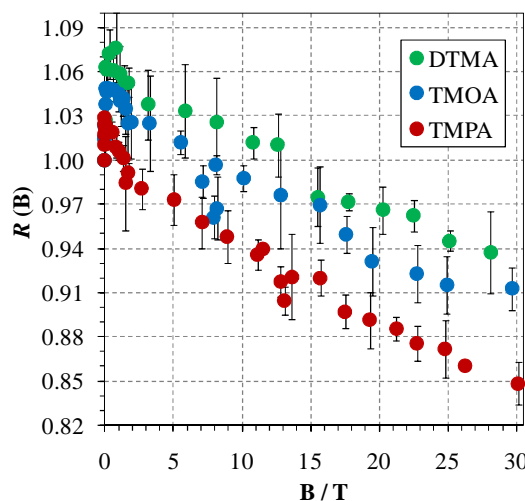


図 3 BPK の磁場依存性

# 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:研究背景と2010年夏の研究会以前の進捗状況】

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、その溶液構造についての研究が盛んに行われている[1-3]. その結果、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てきたが、実験手法によって、実験結果から推測される部分構造の特徴が異なるため、今後、更なる基礎研究が必要とされている。

そこで、本研究では、イオン液体中の部分構造のプローブとしてチオベンゾフェノン(TBP)の自己消光(SQ)現象に着目した(Fig 1). SQ は TBP の励起三重項状態( $^3\text{TBP}^*$ )と基底

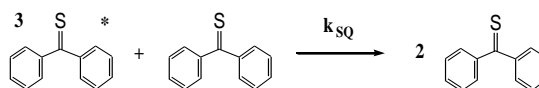


Fig 1. Reaction scheme of self quenching of TBP.

状態分子との衝突で起こる。よって、分子衝突が抑制される環境下では、SQ 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(Fig2-グラフ(a)のモデル2)、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は局所構造を持たない分子性溶媒、および局所構造を持つミセル水溶液のいずれの中でも観測される。しかし、その抑制要因が両溶媒中では明らかに異なる。よって、イオン液体中におけるTBPのSQの抑制要因を明らかにすることでイオン液体中の局所構造に関する知見が得られると考えられる。

イオン液体中におけるTBPのSQの抑制要因を明らかにするためには、ケージ効果と溶媒の粘度効果の両方の観点で検討する必要がある。そこで、はじめに、イオン液体中の局所構造のケージ効果を検討することを目的としてミセル水溶液中と、溶媒粘度が同一の分子性溶媒およびイオン液体中における $^3\text{TBP}^*$ の失活挙動の比較を行った(Fig 2). 次に、粘度効果を検討することを目的として分子性溶媒・イオン液体中におけるSQ速度の溶媒粘度依存性の比較を行った(詳細は当日の発表にて)。その結果、2010年度夏の研究会時点では、**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**ことが明らかになり、新たに、“イオン液体中の部分構造の寿命の定量化”が課題となった。これまでの、結果の比較検討により、“イオン体中の部分構造の寿命の定量化”を行うためには、プローブ分子の励起状態寿命<部分構造のケージ寿命の環境が必要と考えられた。そこで、2010年9月以降は、この課題を解決すべく以下の2つの実験を行った。

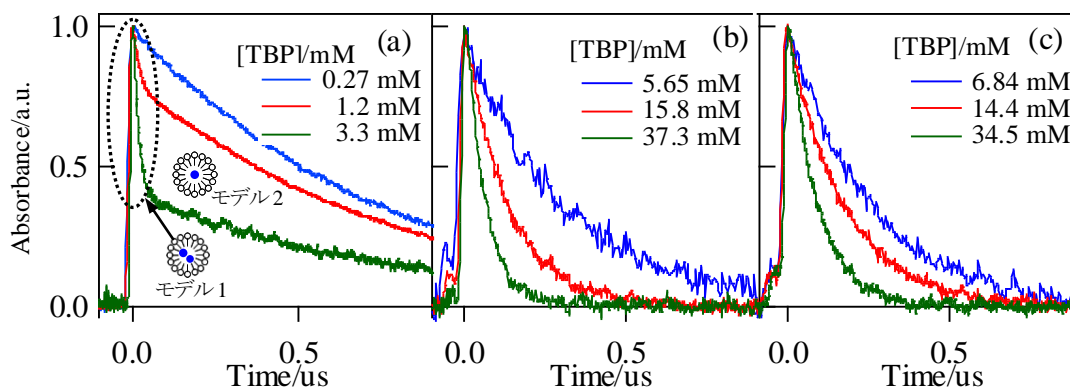


Fig 2.  $^3\text{TBP}^*$  decay in the various solutions

(a)SDS Micellar solution (160 mM) (b)Molecular Solvent (Mixed solvent of 2-methyl-1-propanol/Cyclohexanol, 37 cP) (c)Ionic Liquid(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amid, 37 cP)

## 【1:TMOA TFSA 中における $^3\text{TBP}^*$ の失活挙動の観測】

**実験** イオン液体中の部分構造は、イオン液体を構成するカチオンにより構成される[4]. よって、観測温度の低温化や分子サイズの増大化により、カチオンの拡散を抑制することで、部分構造の長寿命化が期待できる. そこで、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( $k_{SQ}$ )を種々の温度下(269.5–296K)で測定した. TMOA TFSAおよびTBPは合成したものをを用いた.

**結果と考察** Fig 3 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、TBP 濃度においても、 $^3\text{TBP}^*$  の減衰は一成分から成っていた. この結果から、更にカチオンのアルキル鎖を伸長したイオン液体中での、 $^3\text{TBP}^*$  の減衰の時間変化の観測が必要と考えられる.

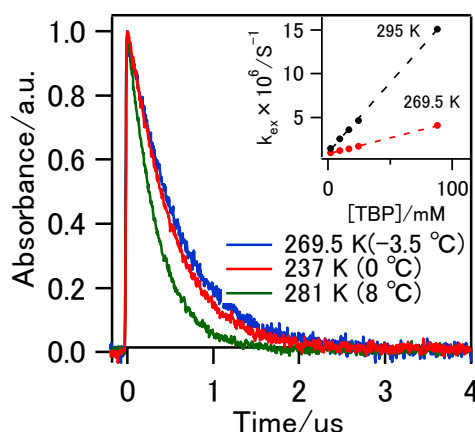


Fig 3. Time profiles of decay of the triplet excited thiobenzophenone ( $^3\text{TBP}^*$ ) in TMOA TFSA observed at 510 nm. The Inset is TBP concentration dependence of  $^3\text{TBP}^*$  decay rate.

## 【2:プロモチオベンゾフェンの合成と過渡吸収測定】

**実験** 分子の重原子化により、プローブ分子の励起状態寿命の短寿命化が期待できる. そこで、チオベンゾフェンを重原子化した、プロモチオベンゾフェンの合成(Fig4)を行い、過渡吸収測定を試みた.

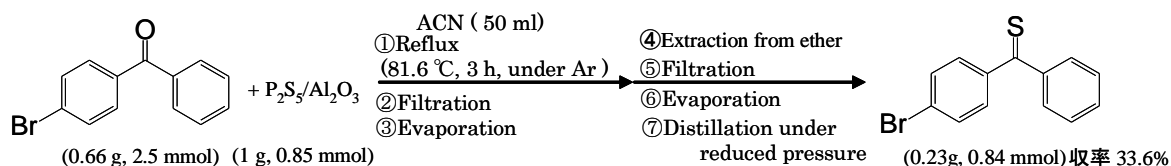


Fig 4. Synthesis scheme of Bromothiobenzophenone

**結果と考察** Fig 5 に、ベンゼン中における TBP および Br-TBP の励起三重項状態の失活速度の溶質濃度依存性を、Table 1 に測定により得られた、自己消光速度および自然寿命について記す. Br-TBP の自己消光速度は TBP の自己消光速度よりも遅いという結果が得られた. これは、TBP の重原子化により、分子の拡散速度が低下したためと考えられる. 一方、Br-TBP の自然寿命は TBP の自然寿命よりも短寿命であった. この結果は、重原子効果に因るものと考えられる.

Table 1. Comparison of TBP and Br-TBP

	TBP	Br-TBP
$k_{SQ}/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$4.18 \times 10^9$	$2.76 \times 10^9$
$k_0/\text{s}^{-1}$	$2.56 \times 10^6$	$8.79 \times 10^6$
$1/k_0$ ns	391	114

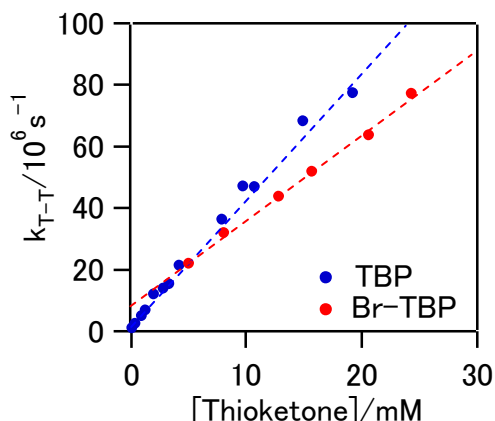


Fig 5. Thioketone concentration dependence of triplet excited state decay rate of triplet excited state of TBP and Br-TBP.

## 【今後の予定】

- さらに、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
- イオン液体中における Br-TBP の過渡吸収測定

## 【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.(3)Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A. *Acc.Chem.Res.* **2007**, 40, 1146.(4) Wang, Y. T.; Voth, G. A. *J.Phys.Chem B* **2006**, 110, 18601.