

## 放射線化学による反応機構研究の新展開

大阪大学産業科学研究所 藤塚 守  
真嶋哲朗

Since active species generated during radiolysis can be used as oxidative or reductive reagents of various organic and inorganic compounds, radiation chemistry has been applied to wide range of research fields. We have studied charge-delocalization process in molecular systems, properties of intermediates in the excited states, mechanism of light emitting device, photo-catalyst for degradation of toxic compounds and so on by means of radiation chemistry. In the present paper, we summarize our recent research results.

**Keywords:** pulse radiolysis, charge delocalization, intermediate in the excited state, light-emitting device, photocatalyst

## 1. はじめに

電子線および放射線により生じる活性種を酸化剤または還元剤とすることで種々の有機無機化合物の酸化還元反応を生成できることから、放射線化学は酸化還元が主たる役割を果たす化学において、多大なる貢献をはたしてきた。電子線パルスを用いたパルスラジオリシスにより過渡吸収測定を行うことで、酸化還元反応および後続反応を実時間で追跡することが可能であり、また、電子線および放射線照射により生じる活性種は、化学的あるいは電気化学的には酸化還元不能な化合物も酸化還元できるため、その有用性はきわめて高い。さらに、反応条件を選択することにより酸化または還元反応のみを選択的に起こすことが可能なことから、放射

線化学は非常に有用な研究手法である。我々もこのような放射線化学の有用性に着目し、種々の反応機構研究に適用してきた。近年では従来の有機反応機構の検討のみに限らず、機能材料および生体関連物質等への放射線化学の応用を進めて来た。本稿では、このような放射線化学の有用性を反応機構研究の解明に用いた我々の最近の研究成果を紹介する。内容としては、従来検討されていなかった反応系を新たに検討した研究と、応用が期待される反応系の基礎過程を明らかにした研究とに大別できる。前者としては、分子集合体においてどのように電荷が非局在化するかを検討した研究と、放射線照射により生じる反応中間体の励起状態に関する検討例を紹介する。一方、後者としては、近年の発光デバイスの開発において注目を集めている電気化学発光デバイスと同等の反応系の反応機構、および環境浄化光触媒の反応機構を解明した研究例を紹介する。

## 2. 反応機構研究

2.1 電荷の非局在化の解明<sup>1)-3)</sup>

芳香族炭化水素のラジカルカチオンとその中性親分子が $\pi$ 相互作用することによって、芳香族炭化水素2分子からなるダイマーラジカルカチオンが形成されることは以前から知られている。このダイマーラジカルカチオンは、電荷伝導性および磁性において重要である非局在電荷の最小単位とみなすことができることから、近年でも伝導性あるいは磁性分子性材料等の研究者らの関

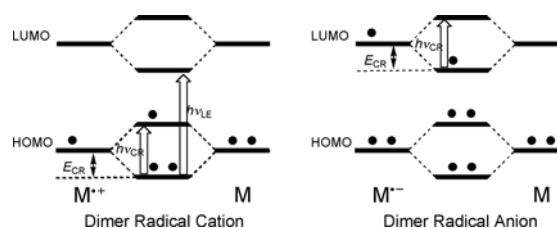


図1. ダイマーラジカルカチオンおよびラジカルアニオンのエネルギーダイアグラム

心を集めている。ダイマーラジカルカチオンの形成により電荷共鳴による安定化がもたらされ、安定化エネルギーの2倍に相当する波長に吸収帯が現れることが知られており、この新たな吸収帯は電荷共鳴帯と呼ばれている(図1)。このような電荷共鳴帯は近赤外領域に生じ、DNAの構造変化を実時間で検討する際のプローブとしても有用である。<sup>4,5)</sup>

さまざまな芳香族炭化水素クロモフォアを側鎖として有するペンダントポリマーを酸化すると電荷共鳴帯が生じ、安定化の度合いが大きいほどその吸収位置が短波長側にシフトすることが、ペンダントポリマーのダイマーモデルの検討より示されている。<sup>6)</sup>すなわち、電荷共鳴に関与するクロモフォア間の距離および配向が安定化に密接に寄与することが知られているが、その安定化の度合いを構造パラメータを用いて定式化した例はない。これは、複数のクロモフォア間の距離および配向を固定した分子系を構築することが困難であることに起因する。我々は、上記の点に注目し、シクロファンラジカルカチオンについてパルスラジオリシスを用いて検討した。シクロファンは2つのベンゼン環をアルキル鎖で固定した構造をとっており、特に複数のプロピル鎖でベンゼン環を固定した[3<sub>n</sub>]シクロファンでは、エチレン鎖で固定したパラシクロファンで見られるようなベンゼン環のひずみが少ないことから、2つのベンゼン環間の電荷共鳴の距離依存性の導出には最適な分子系であると考えられる。本研究では図2に示した12種の

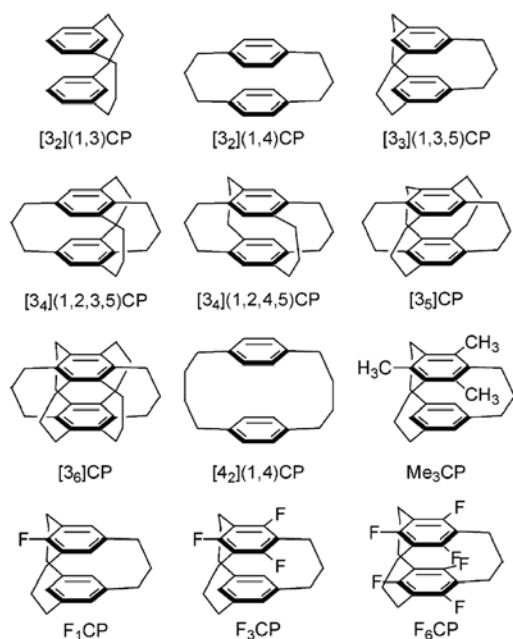


図2. [3<sub>n</sub>]シクロファンの分子構造。

シクロファンについてその分子内ダイマーラジカルカチオンにおける電荷共鳴について検討した。

[3<sub>3</sub>]シクロファンの1,2-dichloroethane または dichloromethane 溶液のパルスラジオリシスにおける過渡吸収測定を行った。[3<sub>3</sub>](1,3,5)CPの場合、パルス照射数十ナノ秒後に510 nm および730 nm に過渡吸収が確認され、730 nm の吸収帯は2つのベンゼン環による分子内ダイマーラジカルカチオンの電荷共鳴帯に帰属

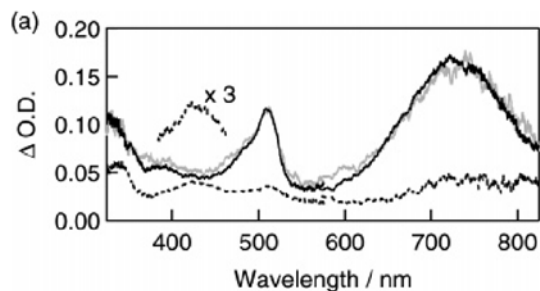


図3. [3<sub>3</sub>](1,3,5)CPの1,2-dichloroethane 溶液のパルスラジオリシスにおける過渡吸収スペクトル(実線:電子線パルス照射後50 ns後、点線:5 μs後)。

された(図3)。通常、電荷共鳴帯は1000 nmより長波長側に観測されることを考慮すると、シクロファンで観測された電荷共鳴帯は非常に短波長側であり分子内ダイマーラジカルカチオンが安定化されていることを示唆している。さらに他のシクロファンでも分子内ダイマーラジカルカチオン形成に起因する電荷共鳴帯が観測され、そのピーク波長より安定化エネルギーが求められた。また、分子内ダイマーラジカルカチオンの分子構造に関する知見を得るため、密度汎関数法を用い安定化構造を求めた。安定化構造では2つのベンゼン環はface-to-faceのスタッキング構造をとり、アルキル鎖の増加とともにベンゼン環間距離が減少することが示された。すなわち、ベンゼン環間距離の減少とともに安定化エネルギーが増加することが確認された(表1)。電荷共鳴に起因する安定化エネルギー( $E_{CR}$ )はクロモファー間の距離( $r$ )に対し、 $E_{CR} \propto \exp(-\beta r)$ の関係にあることが予想される。実際、電荷共鳴吸収帯のピーク位置から求めた安定化エネルギーを距離に対してプロットするとよい直線関係が確認されたことより(図4)、交換相互作用の寄与が明らかになった。なお、 $\beta$ 値は $0.83 \text{ \AA}^{-1}$ と求められた。ベンゼン環に電子供与基または吸引基を置換した場合においても同様に電荷共鳴帯が観測されたが、安定化エネルギーに対し置換基効果は顕著ではなく、ベンゼン環間距離が著しい影響を及ぼすことがわかった。

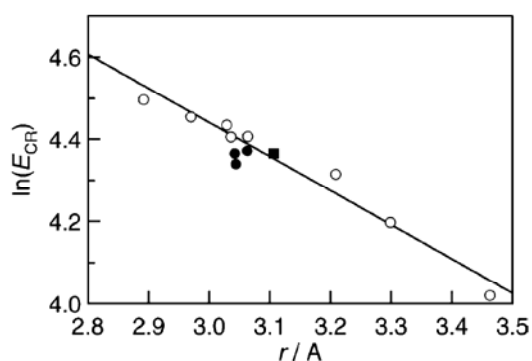


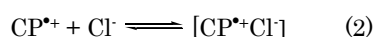
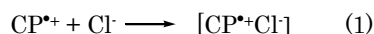
図4. 電荷共鳴に起因する安定化エネルギーのベンゼン環間距離依存性。白丸は無置換の[3<sub>n</sub>]シクロファンおよび[4<sub>2</sub>]シクロファンより求めたもの。黒丸はF置換、黒四角はMe置換したもの。

表1. シクロファンダイマーラジカルカチオンの局所励起帯(λ<sub>ie</sub>)と電荷共鳴帯(λ<sub>CR</sub>)、安定化エネルギー(E<sub>CR</sub>)とベンゼン環間距離(r)およびCT吸収帯(λ<sub>CT</sub>)

cyclophanes	λ <sub>ie</sub> /nm	λ <sub>CR</sub> /nm	E <sub>CR</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>	r/Å <sup>a</sup>	λ <sub>CT</sub> /nm <sup>b</sup>
[3 <sub>2</sub> ](1,3)CP	491	900 <sup>c</sup>	66.5	3.30	— <sup>e</sup>
[3 <sub>2</sub> ](1,4)CP	480	810 <sup>c</sup>	73.9	3.21	— <sup>e</sup>
[3 <sub>3</sub> ](1,3,5)CP	510	730	82.0	3.06	427 (— <sup>e</sup> )
[3 <sub>3</sub> ](1,2,3,5)CP	507	710 <sup>d</sup>	84.3	3.03	458 (466)
[3 <sub>3</sub> ](1,2,4,5)CP	510	730 <sup>d</sup>	81.9	3.04	455 (452)
[3 <sub>3</sub> ]CP	501	696	86.0	2.96	473 (468)
[3 <sub>3</sub> ]CP	519	667	89.7	2.89	486 (484)
[4 <sub>2</sub> ](1,4)CP	485	1075 <sup>c</sup>	55.7	3.46	— <sup>e</sup>
Me <sub>3</sub> CP	525	760 <sup>d</sup>	78.7	3.11	465 (463)
F <sub>1</sub> CP	520	755 <sup>d</sup>	79.2	3.06	— <sup>e</sup>
F <sub>3</sub> CP	527	780 <sup>d</sup>	76.7	3.04	— <sup>e</sup>
F <sub>6</sub> CP	532	760 <sup>d</sup>	78.7	3.04	— <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Estimated by DFT calculation at the B3LYP/6-31Gd level. <sup>b</sup> Data in parentheses are the peak positions of the charge-transfer complex generated in dibromomethane. <sup>c</sup> Estimation error: ±10 nm. <sup>d</sup> Estimation error: ±5 nm. <sup>e</sup> Charge-transfer band was not observed.

パルス照射 5 μs 後には、427-486 nm に塩素との電荷移動錯体に起因する吸収帯の生成が確認された。電荷移動錯体の形成はシクロファンのラジカルカチオンと塩素アニオンの反応に起因するが((1) (2))、[3<sub>3</sub>]CP および [3<sub>6</sub>]CP においては電荷移動錯体形成が平衡過程であることが確認された。また、Cl ラジカルとシクロファンの反応による電荷移動錯体形成(3)も考えられるが、Cl ラジカルの寿命が短寿命であることを考慮するとその寄与は小さいと考えられる。<sup>7)</sup>電荷移動錯体の吸収は[3<sub>n</sub>]シクロファンのドナー性増加とともに短波長シフトすることが確認された(表1)。



ダイマーラジカルカチオンに比べ、ラジカルアニオンの非局在化に関する研究は非常に限られている。シクロファンの分子内ダイマーラジカルアニオンに関しては、化学還元した(2,2)paracyclophane が分子内ダイマーラジカルアニオンの電荷共鳴に起因する吸収を 760 nm に

示すことが 1960 年代に Ishitani and Nagakura によって報告されているが、<sup>8)</sup>それ以外の報告はない。その後現在に至るまで、Kochi らによって TCNQ 等の分子間でのダイマーラジカルアニオン形成が報告されている程度である。<sup>9)</sup>したがって、電荷共鳴によるダイマーラジカルアニオンの安定化に対して、構造面からの検討例はない。我々は上述した[3<sub>n</sub>]シクロファンに低温マトリックス中でガンマ線照射することでラジカルアニオンを生成し、その吸収スペクトルを測定した。シクロファンの分子内ダイマーラジカルアニオンに起因する電荷共鳴帯は 936-1210 nm に現れ(図5)、同一条件で測定した(2,2)paracyclophane の電荷共鳴帯(814 nm)より長波長側であった。このことは[3<sub>n</sub>]シクロファンのベンゼン環間距離が(2,2)paracyclophane よりも長いことに起因すると考えられる。さらに密度汎関数法を用い安定化構造を求め、安定化エネルギーを距離の関数としてプロットしたところ、[3<sub>n</sub>]シクロファンのダイマーラジカルアニオンの安定化エネルギーは距離に対し、 $E_{CR} \propto \exp(-\beta r)$  の関係にあることが確認された。一方、(2,2)paracyclophane の安定化エネルギーは[3<sub>n</sub>]シクロファンの直線上にはないことが明らかになった。これは(2,2)paracyclophane のベンゼン環がひずんでいること、および完全な face-to-face 構造をとっていないことに起因していると考えられる。[3<sub>n</sub>]シクロファンのダイマーラジカルアニオンの安定化エネルギーのβ値は 0.35 Å<sup>-1</sup> と求められ、ダイマーラジカルカチオンより小さい値であることが見出された。これはダイマーラジカルアニオンでは LUMO 同士の相互作用であるのに対し、ダイマーラジカルカチオンでは HOMO 同士の相互作用であることに起因している(図1)。

以上、我々は放射線化学の手法を用いることにより、2つのベンゼン環が固定されたシクロファンにおける電

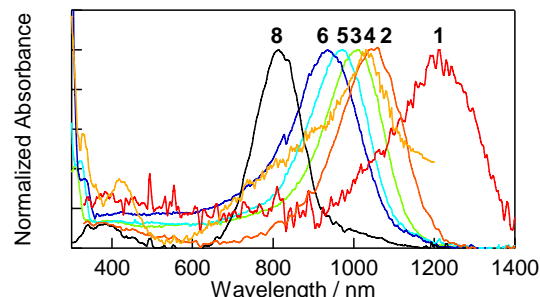


図5. MTHFを溶媒とした低温マトリックスにγ線照射を行うことで得られたシクロファンの吸収スペクトル。

1: [3<sub>2</sub>](1,3)CP, 2: [3<sub>2</sub>](1,3)CP, 3: [3<sub>3</sub>](1,3,5)CP, 4: [3<sub>3</sub>](1,2,4,5)CP, 5: [3<sub>3</sub>](1,2,3,5)CP, 6: [3<sub>3</sub>]CP, 8: (2,2)paracyclophane

荷の非局在化に関して、構造の影響を定量的に評価できることを示した。得られたパラメータはクロモフォア間のスタッキングが重要な因子となっている電荷伝導に関する有用な知見である。

## 2.2 非局在化電荷の励起緩和過程<sup>10)</sup>

前節において示したように、芳香族炭化水素を酸化して生じるラジカルカチオンはその中性親分子と $\pi$ 相互作用することによってダイマーラジカルカチオンを生じ、これらは分子固体中での伝導電荷の最小単位とみなすことができる。通常、分光的に検討されているダイマーラジカルカチオンは基底状態であるが、有機発光ダイオード(OLED)等で見られるような電極からの電荷注入過程では、その励起状態も生成することが予想される。ダイマーラジカルカチオンの励起状態の検討は皆無であるが、ダイマーラジカルカチオンは近赤外領域に特徴的な電荷共鳴吸収帯を示すことから、電荷共鳴吸収帯をパルスレーザー励起することでダイマーラジカルカチオンの励起状態を生成することができる。我々は溶液中の naphthalene (Np) をパルスラジオリシスにより酸化し、生じたダイマーラジカルカチオンをパルスラジオリシスに同期させたパルスレーザーで励起することでダイマーラジカルカチオンの励起状態の検討を行った。

Np の dichloroethane 溶液のパルスラジオリシスより、ラジカルカチオン(Np<sup>•+</sup>, 700 nm)の生成を確認した(図6)。Np<sup>•+</sup>はNpとの $\pi$ 相互作用により電子線パルス照射後数十ナノ秒でダイマーラジカルカチオン(Np<sub>2</sub><sup>•+</sup>)を生成することが局所励起帯(580 nm)および電荷共鳴吸収帯(1050 nm)の時間変化より確認された。

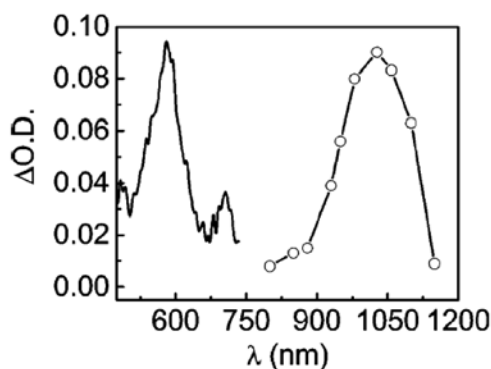


図6. Np の 1,2-dichloroethane 溶液のパルスラジオリシスにおける過渡吸収スペクトル(電子線パルス照射後 20 ns)。

電子線パルス照射後 200 ns 後に Nd:YAG レーザーの基本波(1064 nm, fwhm 5 ns)を用いてダイマーラジカルカチオンを励起すると局所励起帯および電荷共鳴吸収帯の減少と Np<sup>•+</sup>の吸収帯の増加が確認された(図7)。これらの吸収変化は Np<sub>2</sub><sup>•+</sup>をレーザー光照射することで生じた励起状態(D<sub>1</sub>)から解離が起これ、Np<sup>•+</sup>と Np が生成していることを示している。

励起光強度依存性より解離過程は一光子プロセスであり、量子収率は  $3.2 \times 10^{-3}$  と求められ、化学収率は 100%であった。量子収率が低いことは、D<sub>1</sub>状態からの結合解離過程が D<sub>1</sub>-D<sub>0</sub>内部転換過程と競争過程であること、溶媒ケージ内での Np<sub>2</sub><sup>•+</sup>再生過程が効率的に起こる

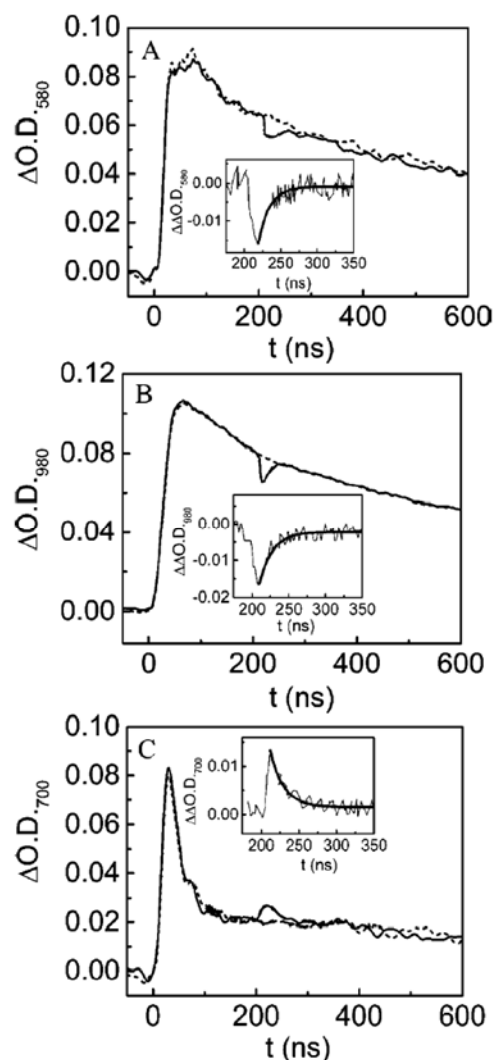


図7. Np の 1,2-dichloroethane 溶液のパルスラジオリシス-レーザーフラッシュホトリシス複合照射における過渡吸収の時間変化: 580 (Np<sub>2</sub><sup>•+</sup>, A), 980 (Np<sub>2</sub><sup>•+</sup>, B), および 700 nm (Np<sup>•+</sup>, C)。電子線パルス照射後、200 ns 後に 1064 nm レーザーを照射している。

ことを示唆している(図 8)。

レーザー光照射により減少した局所励起帯および電荷共鳴吸収帯、また増加した  $\text{Np}^{2+}$  は 50-100 ns ほどで回復したことから、解離後の  $\text{Np}_2^{2+}$  の再生が明らかになった。回復速度の  $\text{Np}$  濃度依存性より、速度定数は  $7.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と求められ、拡散律速過程であることが明らかになった。同様のダイマーラジカルカチオンの光解離過程は 2 色 2 レーザーフラッシュホトリシスでも確認され

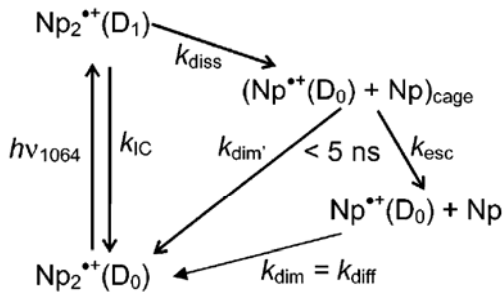


図 8.  $\text{Np}_2^{2+}$  をレーザー光照射することで生じる励起状態 ( $\text{D}_1$ ) からの反応プロセス。

た。

以上において示したようにラジカルイオンの励起状態がその基底状態とは異なる特性を有することは極めて興味深い。我々はダイマーラジカルカチオンのほかにもラジカルイオンの励起状態を検討し、基底状態とは異なる反応性を示すことを明らかにしており、<sup>11)</sup> 今後も更なる新たな知見がラジカルイオンの励起状態の検討より得られることが期待される。

### 2.3 ラジカルイオン対再結合発光機構<sup>12)~17)</sup>

ラジカルイオン対が再結合する際に生じる余剰エネルギーが励起エネルギーより高い場合には励起状態が

生成し、生じた励起状態は発光等により失活する。このようなプロセスは電子移動プロセスに関連し物理化学的に広く研究されており、また、発光プロセスは有機発光ダイオードの動作原理として応用されている。さらにラジカルイオン対を電気化学的に生成し、再結合させることで発光させるデバイス (電気化学ルミネセンス (ECL)) も検討されている。このようなデバイスではラジカルカチオンおよびラジカルアニオンを同時に溶液中に発生させることで再結合が進行する。

パルスラジオリシスにおいては、溶液中の分子を選択的に酸化または還元することが可能である。たとえば溶質を酸化する場合には dichloroethane 等のハロゲン化溶媒、また、溶質を還元する場合には DMF 等の塩基性溶媒が、溶媒として用いられている。一方、溶媒としてベンゼン等の非極性溶媒を用いた場合には、溶質の励起状態、ラジカルカチオンおよびラジカルアニオンが生成する。このようなラジカルカチオンおよびラジカルアニオンは再結合することで励起状態を生じることから (スキーム)、先に示した ECL と同等な発光過程が実現できる。我々はベンゼン溶液にパルスラジオリシスを適用することで、ラジカルイオン対再結合発光機構の検討を行った。

パルスラジオリシスによる発光の研究に用いた分子は donor および acceptor を ethynyl で結合した分子であり、いずれも優れた ECL 特性を有することが報告されている。<sup>12)~15)</sup> これらの分子において発光を生じる部位は quinoline, acridine, cyanoanthracene, pyrene である。その一例として quinoline を用いた donor-acceptor 分子 (図 9) の研究例を紹介する。用いた分子は quinoline

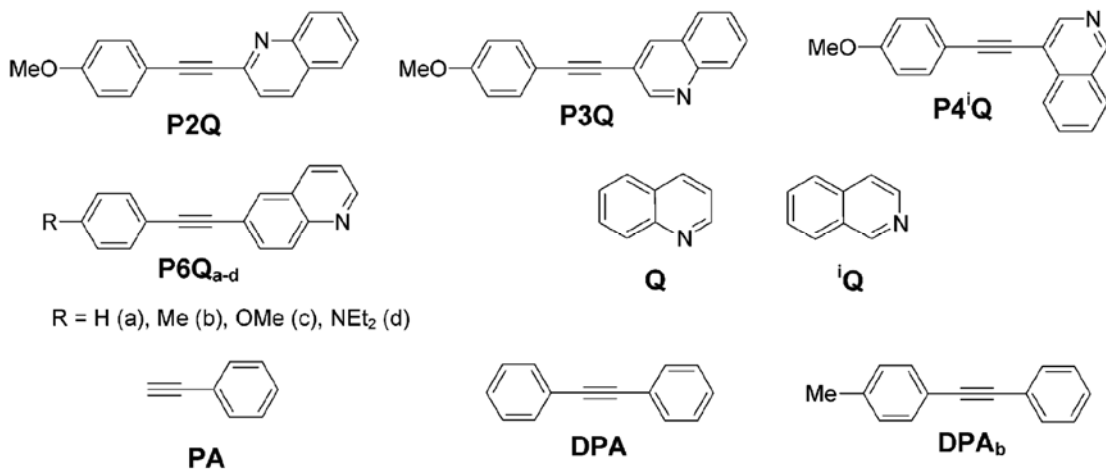
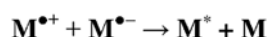
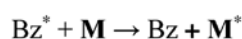
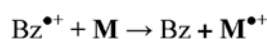
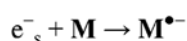
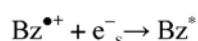
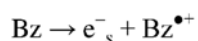


図 9. ラジカルイオン対再結合発光の研究に用いた分子。



スキーム Benzene (Bz)中の基質(M)に対するパルスラジオリシスによる反応プロセス。

の 2,3,4,6 位のいずれかに ethynyl を介して methoxyphenyl 等 donor 部位を結合した分子である。特に 6 位を修飾した分子のアセトニトリル中における ECL 測定では発光極大が 450-534 nm に観測されており、donor 性が高くなり分子内 CT 性が高くなるにつれて発光極大が長波長シフトし強度が減少する傾向が観測された。ECL 発光の有無は電荷再結合により生じる余剰エネルギー(annihilation enthalpy change)と励起エネルギーとの比較に依存するが、quinoline を用いた分子では 2 位修飾分子を除き、いずれも annihilation enthalpy change が一重項エネルギーより小さいことから、再結合によって生じる三重項状態が T-T annihilation することで一重項状態が生成する T-route が励起状態生成において重要であることが示唆されている。

一方、quinoline 分子のベンゼン溶液のパルスラジオリシスにおいても、発光を観測することができた。この発光は上述したベンゼン溶液に対するパルスラジオリシスによりラジカルイオン対が生じ、その再結合により励起状態が生成していることを示し、ECL と同等の反応機構による発光過程と考えられる。発光寿命はマイクロ秒オーダーであり、発光極大はベンゼン中の定常状態蛍光極大とほぼ同等の位置であった。6 位修飾 quinoline

では donor 性の増大とともに発光極大の長波長シフトが観測されたが、ECL と異なり強度も増加した。これはベンゼン中の蛍光量子収率が donor 性の増大とともに増加することを反映し、アセトニトリル中では excimer の安定化がもたらされるため強度が減少していることと対照的である。

パルスラジオリシスにより過渡吸収測定が可能であることから、発光種に関する知見を直接得ることができ、実際、ベンゼン中では三重項状態が主たる過渡種であることを確認した。これは発光種である励起一重項状態が三重項状態同士の annihilation で生成していることを支持する。実際、三重項状態を消光する酸素存在下では、三重項状態の吸収はすぐに減衰し同時に発光も減衰することからも、この発光機構が確認された。一方、酸素存在下においても発光が観測されたことより、すべての発光が T-route に起因するのではないことが示された。上述したように annihilation enthalpy change は励起エネルギーより低いことより、分子に電荷が非局在化したラジカルカチオンおよびラジカルアニオンの再結合ではなく、donor 部または acceptor 部に電荷が局在化したラジカルカチオンおよびラジカルアニオンが再結合し、分子内 CT 状態(ICT)を経た後、再結合していることが示唆された(図 10)。電荷が部位に局在化したラジカルイオンを考慮するため、annihilation enthalpy change の導出にはそれぞれの部位の酸化還元電位を考慮する必要があり、実際、その場合にはいずれも annihilation enthalpy change は一重項エネルギーより大きくなることから、図 10 の発光機構は可能と考えられる。このような、ラジカルイオン対再結合過程を経由する分子内 CT 状態の生成による発光過程は acridine, cyanoanthracene, pyrene を用いた donor-acceptor 型分子においても確認された。

上述の分子において観測されたように、分子内 CT 性の強弱により発光ピークの位置が変化する特性は発光デバイスの構築において有用である。分子内 CT 性の強弱の制御は置換基の電子供与性および吸引力の制御に

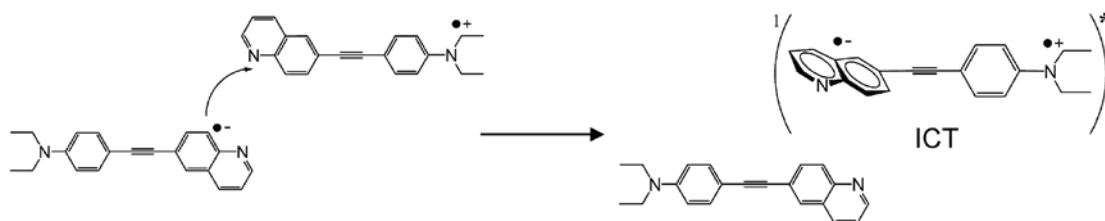


図 10. ラジカルイオン対再結合過程を経由する分子内 CT 状態の生成による発光過程。

よっても可能であるが、さらに donor と acceptor を結合するリンカー部位の構造制御によっても可能である。我々はこれらの点を明らかにすることを目的として、tetrakis(penylethynyl)benzene を基本骨格とした一連の分子についてそのパルスラジオリシスにおける発光を検討した。<sup>16,17)</sup>この研究に用いた分子の構造を図 11 に示す。Phenyl 基に電子供与性および吸引性の置換基を導入することで分子内 CT 性を誘起できるが、その置換位置も重要な制御因子である。たとえば **3-5** は CN が電子吸引基、Bu<sub>2</sub>N が電子供与基であるが同じ基が中心のベンゼン環に対して *ortho*-, *meta*-, *para*-の関係にある異性体の関係にあり、これらの置換基により誘起される分子内 CT 性が変化する。この変化は図 12 に示した電子供与基と吸引基を結ぶπ-共役系の経路に起因している。実際、これらの分子のベンゼン溶液のパルスラジオリシスにおいて、初期に生成したラジカルイオン対の

再結合により生じる発光を確認した。置換基のない **1** においては発光ピークが 405 nm に観測されたが、分子内 CT 性を誘起するように置換基を導入した分子においては、より長波長側に発光ピークが観測され、**8** はもっとも長波長側である 640 nm にピークを示し、一連の分子により可視域全体をほぼカバーできることが示された。また、**3-5** の異性体では共役の経路により発光ピークが変化することより、置換位置の制御により分子内 CT 性が変化することが示された。これらの分子においては annihilation enthalpy change は励起エネルギーより大きいことより、再結合により効率的に励起状態が生成していることが示唆された。また、発光強度は蛍光量子収率を反映することが確認された。同様の共役経路による発光ピークシフトは phenyl の代わりに pyridine を導入した分子においても確認されており、共役経路の制御が発光ピーク制御において有用であることが示された。

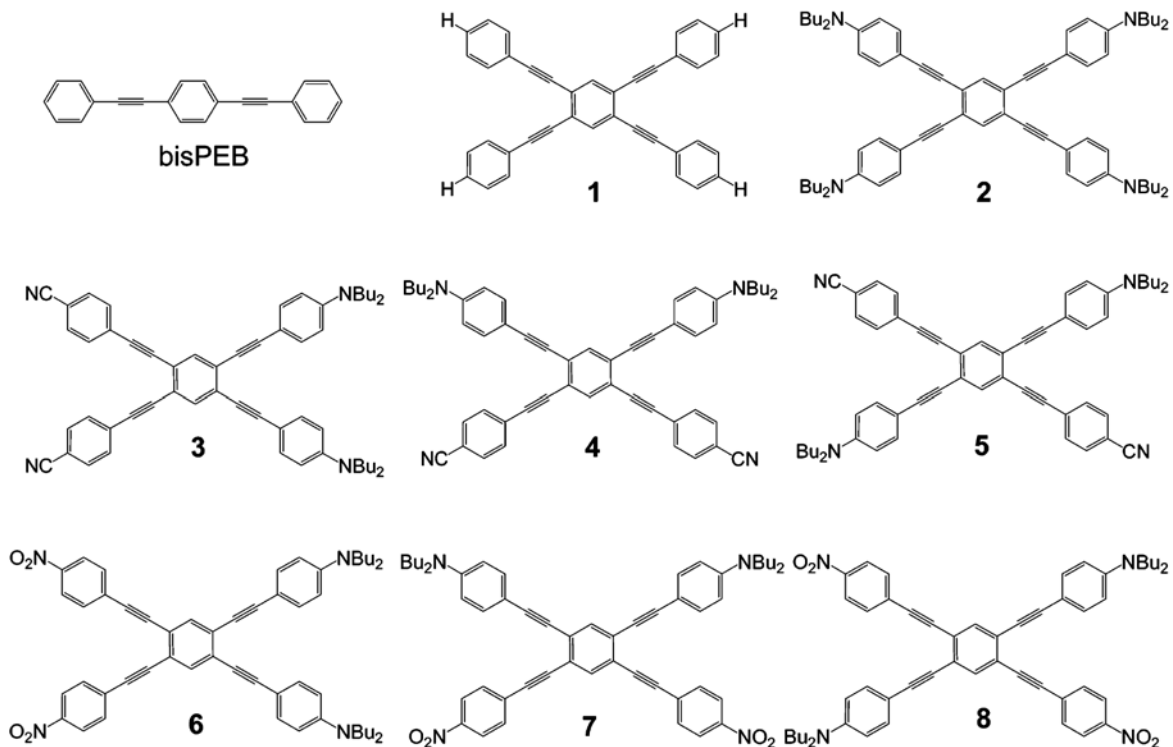


図 11. ラジカルイオン対再結合発光の研究に用いた tetrakis(penylethynyl)benzene 分子。

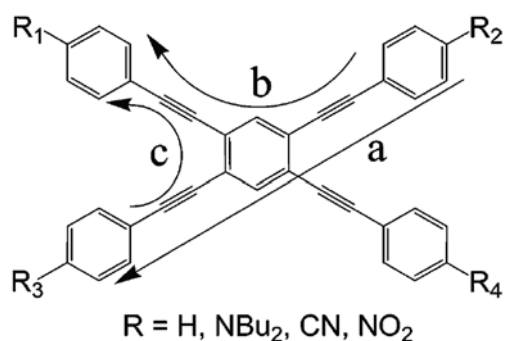


図 12. tetrakis(penylethynyl)benzene の置換位置に依存する共役経路(a, b, c)。

以上、我々は種々の芳香族化合物の非極性溶媒中のパルスラジオリシスにより、ECLにおいて見られるようなラジカルイオン対間の電荷再結合により生じる発光過程についての詳細を明らかにしてきた。このような反応機構の詳細は、発光デバイスの高効率化およびマルチカラー化においても有用な知見であると考えられる。

#### 2.4 環境浄化光触媒の活性種<sup>18)</sup>

二酸化チタンをはじめとする半導体光触媒は環境浄化において有用であることが知られており、現在広範囲に実用化されている。二酸化チタン表面上で起こる酸化反応においては、捕捉ホールと表面吸着 OH ラジカルが非常に重要であることが示唆されているが、その反応過程の詳細については不明な点が多い。我々は二酸化チタン表面上に生じる OH ラジカルに着目し、表面 OH ラジカルによる有機物の酸化反応についてパルスラジオリシスを用いて検討を行った。

NO<sub>2</sub> 飽和水溶液のパルスラジオリシスにおいて、OH ラジカルが生成することが知られている。TiO<sub>2</sub> 存在下、NO<sub>2</sub> 飽和水溶液のパルスラジオリシスにおいては、表面 OH ラジカルに起因する過渡吸収が確認された。水溶液中に 4-methylthiophenylmethanol (MTPM) または 2-phenylthioethanol (PTE) が存在する場合にはそれぞれのラジカルカチオンの過渡吸収が可視域に観測されたが、その生成率は TiO<sub>2</sub> の存在によって減少することが確認された。これら硫黄化合物のラジカルカチオンは、溶液中のフリーな OH ラジカル、あるいは TiO<sub>2</sub> 表面上の OH ラジカルの 2 つの酸化種との反応によって生成する。そこでこの酸化反応を速度論的に解析することにより、TiO<sub>2</sub> 表面上の OH ラジカルによる酸化の速度定数はフリーな OH ラジカルによる速度定数に比べ 1/3

程度小さいことがわかった。TiO<sub>2</sub> 表面上の OH ラジカルによる酸化速度が低くなる要因としては、TiO<sub>2</sub> による立体障害および OH ラジカルの酸化力 (還元電位) の低下等が考えられる。また、硫黄化合物は酸化の後、後続反応により生成物を生じるがその生成速度は TiO<sub>2</sub> 表面上での反応の場合 5-10 倍加速されることが示された。このようにパルスラジオリシスにより、従来生成物解析が主であった環境浄化光触媒の評価を速度論的に行うことができることが示され、各反応過程をより詳細に明らかにすることがわかった。

### 3. おわりに

本稿では、近年我々が行ってきた放射線化学に基づく反応機構研究を紹介した。電荷の非局在化やラジカルイオンの励起状態に関する研究は基礎科学的ではあるが、分子デバイス等にも関連する重要なトピックスであり、一方、ラジカルイオン再結合発光や環境浄化光触媒に関する研究はその反応素過程を明らかにすることでそれらの材料の更なる性能向上へと繋げることができるため、応用に密接に関連した研究課題といえる。このようなさまざまな研究が可能であるのは、放射線化学により生じる酸化還元活性種がきわめて強力であり、かつ高濃度に生成できること、種類によらずあらゆる分子、物質の酸化還元に応用できるからである。このような特長があるため、今後においても放射線化学は反応機構研究において重要な役割を担うと予想される。

本稿で紹介した研究は大阪大学産業科学研究所ナノテクノロジーセンター加速器量子ビーム実験室にて行われました。また、本研究は藤乗幸子助教、立川貴士助教、佐守慎吾博士をはじめとする大阪大学産業科学研究所励起分子化学研究分野のメンバーおよび他大学の研究者の方々との共同研究の成果であり、ここで深く感謝の意を表します。これらの研究の一部は文部科学省科学研究費補助金(17105005, 19350069, 特定領域研究(477),その他)の補助により行われました。

#### 参考文献

- 1) M. Fujitsuka, S. Samori, M. Hara, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **109**, 3531 (2005).
- 2) M. Fujitsuka, D. W. Cho, S. Tojo, S. Yamashiro, T. Shinmyozu, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **110**,



- 5735 (2006).
- 3) M. Fujitsuka, S. Tojo, T. Shinmyozu, T. Majima, *Chem. Commun.* 1553 (2009).
  - 4) K. Kawai, K. Miyamoto, S. Tojo, T. Majima, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 912 (2003).
  - 5) K. Kawai, T. Kimura, H. Yoshida, A. Sugimoto, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 312 (2006).
  - 6) M. Yamamoto, Y. Tsujii, A. Tsuchida, *Chem. Phys. Lett.* **154**, 559 (1989).
  - 7) N. Ichinose, T. Majima, *Chem. Phys. Lett.* **322**, 15, (2000).
  - 8) A. Ishitani, S. Nagakura, *Mol. Phys.* **12**, 1 (1967).
  - 9) V. Ganesan, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2559 (2003).
  - 10) X. Cai, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9319 (2006).
  - 11) S. Samori, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **112**, 11312 (2008).
  - 12) S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, T. Majima *J. Phys. Chem. B* **109**, 11735 (2005).
  - 13) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, T. Majima, *J. Org. Chem.* **70**, 6661 (2005).
  - 14) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, T.-I. Ho, J.-S. Yang, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **110**, 13296 (2006).
  - 15) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, H.-J. Liang, T.-I. Ho, J.-S. Yang, T. Majima, *J. Org. Chem.* **71**, 8732 (2006).
  - 16) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, E. L. Spitler, M. H. Haley, T. Majima, *J. Org. Chem.* **72**, 2785 (2007).
  - 17) S. Samori, S. Tojo, M. Fujitsuka, E. L. Spitler, M. H. Haley, T. Majima, *J. Org. Chem.* **73**, 3551 (2008).
  - 18) S. Tojo, T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 312 (2004).

< 著者の略歴 >

**藤塚 守**：平成 1 年 京都大学工学部石油化学科卒、平成 3 年 同大学院工学研究科分子工学専攻博士前期課程修了、平成 6 年 同後期課程修了（工学博士）、平成 6-8 年 日本学術振興会特別研究員、平成 8-15 年 東北大学反応化学研究所助手（平成 13 年 多元物質科学研究所に改組）、平成 15 年より大阪大学産業科学研究所助教授 現在准教授。専門 放射線化学による機能性分子の研究。

**真嶋哲朗**：昭和 50 年 大阪大学工学部石油化学科卒、昭和 52 年 同大学院工学研究科石油化学専攻前期課程修了、昭和 55 年 同後期課程修了（工学博士）、昭和 55-57 年 テキサス大学ダラス校研究員、昭和 57 年 理化学研究所 流動研究員、昭和 58 年 研究員、平成 4 年 先任研究員、平成 6 年 大阪大学産業科学研究所助教授、平成 9 年より同教授。専門 放射線化学。