

2P076

ピレンのラジカルイオン対反応に対するパルス磁場効果

(東大院・理¹, 東大院・総合²) ○ 館農 悠紀¹, Jonathan R. Woodward², 永田 敬²

Pulsed magnetic field effects on pyrene-based radical ion pair reactions

(The Univ. of Tokyo) Yuki Tachino, Jonathan R. Woodward, Takashi Nagata

【序】ピレン-消光分子系は磁場効果を示す光化学反応の典型例として多くの研究の対象となっている。この反応系の磁場効果は、図1に示すような励起錯体形成を伴う電荷移動錯体系モデルで説明される[1,2]。紫外励起されたピレン(P)は、消光分子(Q)の存在下で励起錯体(Exciplex)を形成する。励起錯体は一重項ラジカルイオン対と平衡状態にある。一方、一重項ラジカルイオン対と三重項ラジカルイオン対との相互変換速度は

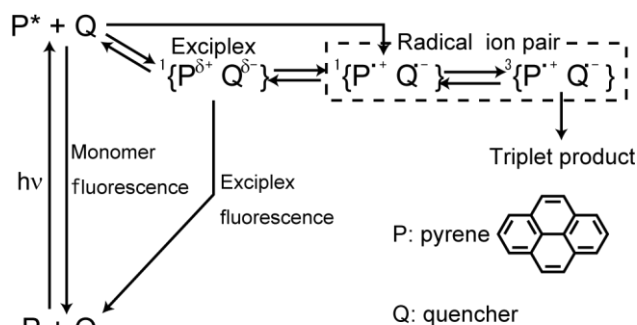


図1. ピレン-消光分子系の蛍光発光反応スキーム

外部磁場の影響を受けることから、結果として励起錯体からの蛍光は外部磁場の影響を受ける。このような磁場効果の機構は「ラジカル対機構」と呼ばれる。このような反応系への磁場効果の観測は連続光及び変調磁場を用いた手法が多く採用されているが、本研究ではパルス光源・パルス磁場を用いた磁場効果の時間分解観測を通して反応の速度論的情報を得ることを主たる目標とした。

【実験】ピレン(5×10^{-4} M)および消光分子(5×10^{-2} M)を含む溶液を試料とした。溶存酸素の影響を抑えるため、窒素でバブリングした溶媒を用いた。励起光にはナノ秒パルスレーザー光を用い、励起パルス1ショットおきに磁場を印加して、磁場を印加した状態の蛍光と印加しない状態の蛍光とを交互に観測した。磁場は観測セル両脇に配置したコイルを用いて印加した。反応生成物の蓄積を避けるためフローセルを用い、蛍光は分光器で波長選択し光電子増倍管で検出した。

【結果と考察】消光分子に1,3-ジシアノベンゼン(DCB)を用いた結果から述べる。図2に、ピレン溶液、DCB溶液、およびそれらの混合溶液を355 nm励起して得られた蛍光スペクトルを示す。溶媒にはシクロヘキサノール(90v/v%)、アセトニトリル(10v/v%)混合溶液を用いた。ピレン-DCB混合溶液では、400 nm付近のピレンの蛍光が減少しているのに対し、より長波長側に励起錯体からの蛍光が観測された。そこで、観測波長を475 nmとして磁場効果を測定した。

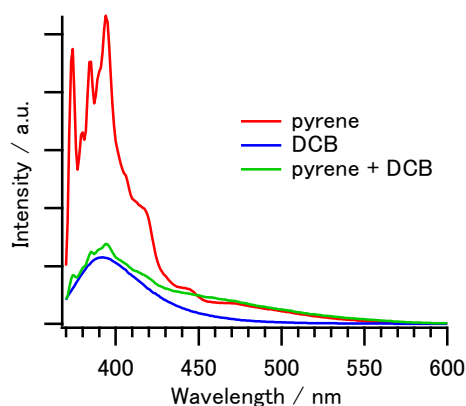


図2. ピレン溶液、DCB溶液、およびそれらの混合溶液の蛍光スペクトル

図3に磁場効果の観測の結果を示す。(a)は磁場を印加しない場合の励起錯体からの蛍光強度の時間変化を示し、(b)は磁場を印加した際の蛍光の増加量を20倍に拡大して表示したものである。磁場の印加により蛍光総量は7.0%増加した。蛍光の増加量の立ち上がりはもとの蛍光に比べて遅く、増加分の蛍光寿命がより長いことを示唆する。これは、蛍光量の増加が励起錯体と平衡にある一重項ラジカルイオン対の外部磁場による増加に起因するとの仮定と定性的に合致する。現在、反応速度などの情報を得るために、図1に示したモデルを用いたシミュレーション解析を行なっている。

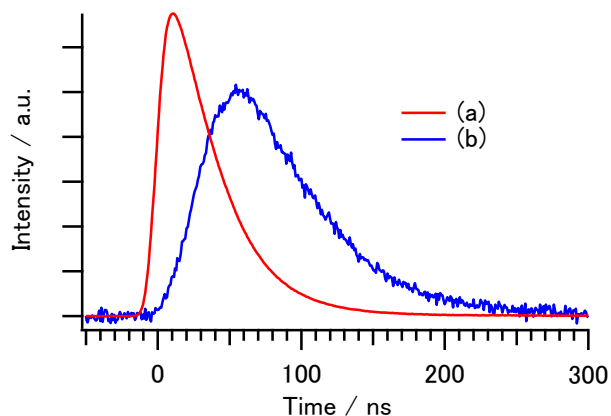


図3. シクロヘキサノール-アセトニトリル混合溶媒を用いた試料における磁場効果の観測結果

酢酸プロピル(60 v/v%)、ブチロニトリル(40 v/v%)混合溶液を溶媒に用いた場合の結果を図4に示す。この溶媒系では、励起錯体及びピレンからの蛍光それぞれに10%程度の磁場効果があることが報告されている[2]。今回の実験では、磁場による励起錯体からの蛍光総量の増加は1.1%となり、報告例に比べて非常に小さかった。過去の報告例では励起光に連続光源が用いられていることから、連続光励起の場合には図1に示した反応がサイクルとして働くことで大きな磁場効果が生じたと考えることができる。これを検証するため、連続光励起した試料に時間選択的にパルス磁場を印加して磁場効果を測定する実験を進めている。また、異なる溶媒の組み合わせを用いた場合に、励起錯体の蛍光の寿命やピレンからの蛍光に対する相対的な強度、磁場効果の大きさが異なることが観測された。この溶媒依存性についても、さらなる実験や解析を進めている。

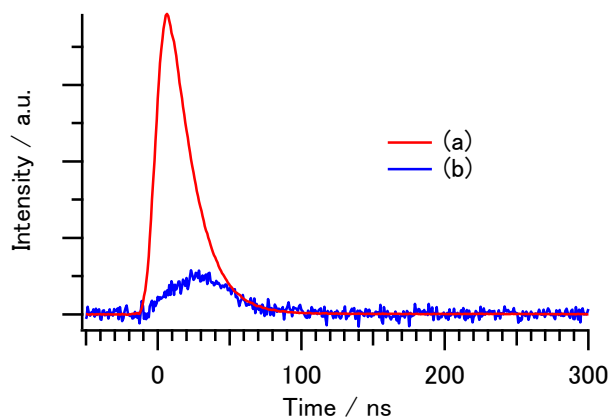


図4. 酢酸プロピル-ブチロニトリル混合溶媒を用いた試料における磁場効果の観測結果

発表では、先に述べた実験や解析の結果に加え、異なる励起波長を用いた実験、ピレンからの蛍光に対する磁場効果の観測を含む詳細な報告を行う。

【参考文献】

[1]S. N. Batchelor, C. W. M. Kay, K. A. McLauchlan, I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13250

[2]D. R. Kattinig, A. Rosspeontner, G. Grampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 3446