

主論文の内容の要旨

学位申請者 氏名	御領 紫苑	ローマ字 氏名	Shion Goryo
-------------	-------	------------	-------------

論文題名

SDS および DTAC ミセル内部における芳香族分子の光イオン化と光異性化
——水和電子の生成とミセル内部の粘度評価

内容の要旨

ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)およびドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTAC)が形成するミセル内部に *trans*-スチルベンや 3-メチルインドールを可溶化させ、フェムト秒時間分解可視近赤外分光法によってこれらの分子の光イオン化反応と光異性化反応を観測した。光イオン化反応によって生成した電子の水相での溶媒和過程を解明し、光異性化反応からミセル内部の粘度を評価した。

ミセル内部で生成した電子は、水相に移動し溶媒和されて水和電子となる。バルクで生成した電子の大部分はラジカルカチオンとの対再結合によって消失してしまうのに対し、ミセル中で生成した電子は、ミセル内部に閉じ込められたカチオンと分離されるため、非常に長い寿命をもつ水和電子を作る可能性がある。本研究では、水に不溶である *trans*-スチルベンを SDS および DTAC のミセル内部に可溶化させ、それらを光イオン化させることで生成させた電子を観測し、光異性化反応の速度からミセル内部の粘度を評価した。また、水中で一光子光イオン化反応が進行するインドールの誘導体である 3-メチルインドールを用いて、ミセル中での一光子光イオン化反応と、電子の水相における溶媒和過程を観測した。

第一章では、溶液中における電子、および界面活性剤の性質について述べた。液体アンモニア中の溶媒和電子は、ベンゼンなどの芳香族化合物を還元する非常にユニークな化学種である。芳香族化合物とアンモニア中の溶媒和電子の酸化還元反応は、Birch 還元として知られるポピュラーな反応の 1 つである。水中においても、溶媒和電子の存在が確認され、現在までに数多くの研究が行われてきたが、水中での”Birch 還元”を完全に達成した例はいまだ報告されていない。この理由の 1 つとして、水中で生成した電子の大部分は、同時に生成したラジカルカチオンとの対再結合によって数ピコ秒以内に消失してしまうことが挙げられる。

SDS や DTAC のような界面活性剤は、アルキル基を内側に向けた球形のミセルを形成する。このようなミセルは、その内部に水に難溶である様々な分子を取り込むことで水中に可溶化させる。ミセル中に可溶化させた分子に紫外光を照射すると、水和電子が生成することはすでに

見出されていた。しかし、ミセル中で生成した電子がどのように水相へ移動し、そこでどのように溶媒和されるかについては明らかになっていない。ミセル中で分子を光イオン化させると、生成した電子が水相へ放出される一方で、ラジカルカチオンはミセル内部にとどまることが期待される。したがって、ミセルの効果によって、ラジカルカチオンと電子の対再結合が阻害され、長寿命の水和電子を効率よく生成できる可能性がある。ミセルは、溶液中に水と油の微小な界面を形成しているのとらえることができる。ミセル中で進行する一部の化学反応は、バルクとは異なる反応性を示す。そのため、ミセル内部の環境を調べることは重要である。アルキル基で構成されたミセルの内部は、アルカンに類似した性質を示すことが予想される。本研究では、ミセル内部での芳香族分子の光イオン化や光異性化を観測し、ミセル中で生成した電子の挙動およびミセル内部の物性を研究した。

第二章では、SDS および DTAC が形成するミセルの性質について説明し、それらのミセルの内部に *trans*-スチルベンを可溶化させて光イオン化反応と光異性化反応を観測した実験およびその結果と考察をまとめた。紫外光を照射された *trans*-スチルベンは、多光子過程による光イオン化と、最低励起一重項(S_1)状態を経由する *trans-cis* 光異性化を起こす。310 nm の紫外光によってミセル内部の *trans*-スチルベンを励起すると、水和電子と *trans*-スチルベンの $S_n \leftarrow S_1$ 遷移に帰属される吸収帯が観測された。グローバル解析の結果から、水和電子の寿命は SDS および DTAC のミセル水溶液中において、本実験で測定できる時間領域よりも長く、3 ns またはそれ以上であると見積もられた。この結果から、ミセルによってラジカルカチオンが閉じ込められ、水和電子が長寿命化している可能性を強く示唆した。また、700 – 800 nm において、水和電子の吸収帯は 150 – 280 fs で立ち上がっていることがわかった。そのため、ミセル中で生成した電子が水相へ移動するのにかかる時間は 150 – 280 fs であることが示唆された。本測定において、界面活性剤がもつ電荷の違いによる有意な差は観測されなかった。

ミセル中での S_1 *trans*-スチルベンの寿命から、光異性化反応の速度定数を算出した。この反応の速度定数は、溶媒の粘度とよい相関を示す。ドデカン中で測定された光異性化反応の速度定数と比較することで、ミセル内部の粘度を評価した。SDS ミセル中および DTAC ミセル中における S_1 状態にある *trans*-スチルベンの寿命はそれぞれ 102 ps および 107 ps であり、ドデカン中での測定結果(100 ps)と一致した。この結果から、SDS および DTAC のミセル内部の粘度はドデカン中とほぼ等しいことがわかった。

第三章では、ミセルに可溶化させる分子として 3-メチルインドールを選択した場合の結果を示し、ミセル内部で生成した電子が水相へ移動して溶媒和されるまでの過程について考察した。ミセル中に封入した *trans*-スチルベンを光励起すると、水和電子の吸収帯の一部と *trans*-スチルベンの S_1 状態による吸収帯が重なってしまい、電子の溶媒和過程を詳細に解析することが困難であった。インドールは、水中でのイオン化ポテンシャルが 4.35 eV と比較的 low、250 nm の紫外光を照射すると一光子光イオン化反応が進行する。また、インドールの $S_n \leftarrow S_1$ バンドは 400 nm よりも短波長に位置し、電子の吸収帯と重ならない。本実験では、水に可溶性なインドールに疎水性のメチル基を導入した 3-メチルインドールを SDS および DTAC のミセルに可溶化

させた。250 nm の紫外光でミセル中の 3-メチルインドールを励起したところ、低エネルギー側から電子の吸収帯が立ち上がる様子を S/N よく観測することができた。励起光強度を変えて測定を行ったところ、ミセル中での 3-メチルインドールの光イオン化は一光子過程で進行することがわかった。解析の結果から、ミセル中で生成した電子は 320 fs 以内に水相へ移動していると考えられる。また、界面活性剤の電荷の違いによって水相へ放出されるまでの時間に有意な差は観測されなかった。水相へと移動した電子は、その後 430 – 510 fs で水分子に溶媒和される。水の二光子光イオン化反応や、ヨウ化物イオンの溶媒への電荷移動(CTTS)過程によってバルクの水中で生成した電子の溶媒和時間は 500 – 540 fs と報告されており、本研究の結果と一致する。そのため、ミセル内部で生成した電子は、非常に短い時間で水相へ放出され、バルクで生成した場合と同様に水分子によって溶媒和されることが考えられる。本実験では、ピコ秒領域で減衰する水和電子の信号を観測していない。これは、ミセルがカチオンを閉じ込めることによって電子との対再結合が阻害され、長寿命の水和電子を生成できたことを強く示唆している。

第四章で、著者が行った研究を総括した。フェムト秒時間分解可視近赤外分光法によって、ミセル中に可溶化させた芳香族分子の光イオン化反応と光異性化反応を観測し、ミセル中で生成した電子の水相での溶媒和過程を解明するとともにミセル内部の粘度を評価することができた。ミセル内部に封入した分子の光イオン化によって、長寿命の水和電子を効率よく生成させる可能性を強く示唆する結果が得られた。また、アルキル基で構成されたミセル内部の粘度は、炭素鎖長の等しいアルカンの粘度とほぼ一致することがわかった。