

有機微粒子・有機薄膜の光化学反応とその磁場効果

千葉大学大学院自然科学研究科 森田 浩

【A】研究概要

平成8年～平成12年度の間、先ず、初年度に

(1) 固相ポリマー薄膜中の光化学反応に対する外部磁場効果の研究を、次年度以降には

(2) 気相光化学反応を利用した有機複合微粒子の作製とその磁場効果の研究を行った。それぞれの研究概要を以下に述べる。

【1】固相ポリマー薄膜中の光化学反応に対する外部磁場効果

固相ポリマー中での光化学挙動に対する外部磁場効果の研究は、これまで 2,4-diisopentylthioxanthone (DITX) を増感剤とした Bromo- and chloromethylated polystyrene (BCMS) と Poly(styrene-co-vinylbenzyl azide) (AZMS) の光橋かけ反応について研究し、外部磁場を印加すると光橋かけ反応効率が増加することを、既に、我々が報告している。そこで本研究では光開裂によりラジカルを発生する増感剤、即ち、Bis[2-(o-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole] (o-Cl-HABI) を BCMS ポリマーに 10 wt% 添加した薄膜を作成し、高圧水銀灯の光 (UV-D33S フィルターを使用) を照射し BCMS ポリマーの光橋かけ反応について研究した。その結果、光開裂により生成したイミダゾリルラジカルが他の場合 (溶液中やポリスチレン中) とは異なり、BCMS ポリマーから素早く水素原子を引き抜きイミダゾールとなることが UV スペクトルとけい光スペクトルの観測から判明した。この際生成したポリマーラジカルが BCMS ポリマーの橋かけ反応を開始するが、外部磁場 (0.1~0.6 T) を印加すると橋かけ反応効率が 1~3 % 減少することを発見した。反応過程を考察した結果、磁場はイミダゾリルラジカルの再結合過程ではなく、ポリマーラジカルや反応中間体として生成しうる塩素や臭素ラジカルの化学挙動に影響していることが結論できた。

【2】気相光化学反応を利用した有機複合微粒子の作製とその磁場効果

気相分子の光化学反応を利用して微粒子を形成させると①レーザ多光子過程により気相分子を高励起状態やイオン化状態に励起できるため種々の励起状態から異なる化学反応が開始でき、さらに②微粒子表面の特異な反応性を利用して新規な化学反応を引き起こすことができる。そこで気相分子から直接、微粒子を形成すれば新規な化学種が微粒子中に固定でき、新規物質が創製できる可能性がある。

そこで、本研究では、先ず、気相分子から複合微粒子を形成する方法を開発し、次に、微粒子中や微粒子表面での化学反応に対して外部磁場がどのような影響を与えるのかを検討し、新規な物質を微粒子として選択的に創製する方法を開発することを目的とした。

研究は次の様な順序で行った。

[1] 有機ケイ素化合物を含む新規複合微粒子の合成

これまでの研究でアクロレイン (AC) に 313 nm 光を照射すると微粒子と薄膜が作製でき、窒素ガスレーザ光 (337.1 nm) を照射すると二光子過程で微粒子のみが作製

できることを既に報告している。そこでこの微粒子形成反応を利用して幾つかの有機ケイ素化合物を微粒子中に固定することを試みた。ケイ素化合物は多岐にわたる反応が報告されており、励起条件（波長や強度）を変えると異なった反応が誘起できると期待できる。

有機ケイ素化合物として Table 1 に示す 5 つの化合物を使用し、それぞれ AC との混合気体試料を調製し、水銀灯やレーザー光を照射して固体生成物を作製した。生成物の化学組成は FT-IR スペクトルや X-線光電子スペクトル (XPS) を用いて同定し、また、微粒子形成過程をモニター (He-Ne レーザ) 光の散乱強度を測定して考察した。

Trimethyl(2-propynyloxy)silane (TMPSi)	: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Vinyltrimethoxysilane (VTMSi)	: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Vinyltrimethylsilane (VTMeSi)	: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Allyltrimethylsilane (ATMeSi)	: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
Trimethylsilylacetylene (TMeSiA)	: $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Table 1. Molecular structures of some organosilicon compounds.

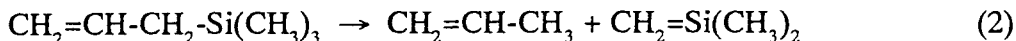
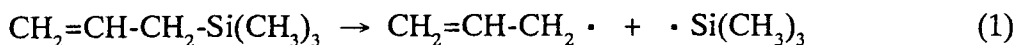
Table 2 に示す様に Trimethyl(2-propynyloxy)silane (TMPSi) 気体は赤外多光子過程を利用するとシロキサンを主成分とする薄膜を形成し、エキシマーレーザー光では C-C 三重結合で重合しさらに反応が進行して不飽和結合を殆ど含まない薄膜を生成する。一方、窒素ガスレーザー光を照射した場合、レーザー二光子過程を利用して生成物が得られず、AC との混合気体とした場合のみ AC の微粒子形成反応に誘起されて TMPSi の反応も進行し、TMPSi が重合物としてアクロレインの微粒子に取り込まれると同時に、ケイ素原子の周りの化学結合がすべて切断されたポリシランとしても固定されていることを発見した。これは、反応経路の選択で生成物の化学構造が著しく変化する一例である。

Sample	Laser	Deposit	Main chemical species
TMPSi / SF ₆	CO ₂ laser (945.98 cm ⁻¹)	Film	Polydimethylsiloxane
TMPSi / AC	N ₂ laser (337 nm)	Particles	Elemental silicon Silicon bonded in organosilicon polymer
TMPSi	ArF laser (193 nm)	Film	Polymerization at C ≡ C bond

Table 2. Excitation wavelength dependence of main chemical species of deposits produced from Trimethyl(2-propynyloxy)silane (TMPSi) vapor.

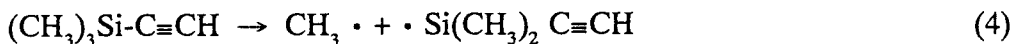
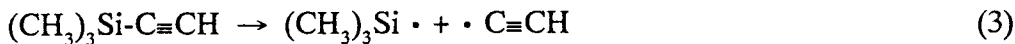
また、幾つかの有機ケイ素化合物と AC の混合気体から微粒子を作製した結果を Table 3 に示す。窒素ガスレーザー光を照射した場合にはすべてのケイ素化合物が重合物として微粒子中に取り込まれていくが、特に、Allyltrimethylsilane (ATMeSi) と Trimethylsilylacetylene (TMeSiA) の場合にはシラシクロブタン環が微粒子中に固定されていた。これは ATMeSi が窒素ガスレーザー光の二光子過程により次の様に反応活性

種を生成し AC の重合反応を開始することによる。



そして、生成した $\text{CH}_2=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ が AC の C=C 二重結合と反応しシラシクロブタン環を生成する。

TMeSiA の場合には窒素ガスレーザー光の二光子過程により次式の反応が進行し、生成した $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{Si}=\text{CH}_2$ が AC の C=C 二重結合と反応しシラシクロブタン環を生成する。



以上の実験結果より AC のみでなく有機ケイ素化合物も光励起することにより活性な化学反応種が微粒子中に固定できることが判明した。

Sample	Deposit	Main chemical species
TMPSi / AC	Particle	Elemental silicon Silicon bonded in organosilicon polymer
VTMSi / AC	Particle	$(\text{SiO}_2)_n$ or $(\text{SiO})_n$
VTMeSi / AC	Particle	Polymerization at C=C bond (Trimethylsilyl group)
ATMeSi / AC	Particle	Silacyclobutane structure (Trimethylsilyl group)
TMeSiA / AC	Particle	Silacyclobutane structure

Table 3. Main chemical species of sedimentary aerosol particles produced from gaseous mixtures of some organosilicon compounds and acrolein under irradiation with N_2 laser light.

[2] 増感効果を利用した可視光による気相微粒子形成

紫外光でのみ可能である微粒子形成反応を可視光で行い、その増感機構を考察した。可視光を利用した微粒子形成は大気中のエアロゾル形成反応とも関連し重要である。本研究では AC の光化学反応を促進するため、アルデヒド基をもち、かつ可視域に吸収帯をもつグリオキサール (Gly) 分子を増感剤として用いた。

実際、Gly / AC 混合気体に水銀灯の 435.8 nm 光を照射すると微粒子が形成でき、その収量は Gly の分圧と共に増え、また、散乱光測定から微粒子形成反応も Gly の分圧と共に早くなっていることが観測された。Gly の純気体と AC の純気体からは可視光の照射により何も固形生成物が得られなかったことから Gly の光励起により AC の重合反応が開始されていることが判明した。

尚、Gly は二硫化炭素気体 (CS_2) に対しても増感剤として働き、 CS_2 から微粒子と薄膜を形成することが出来た。

[3] グリオキサール/アクロレイン混合気体からの微粒子形成反応における外部磁場効果

Gly の励起状態の挙動が外部磁場の影響を受けることは既に知られている。そこで本研究では Gly を増感剤とした微粒子形成反応における磁場の影響を考察した。

まず、散乱光測定により微粒子の成長速度に対する磁場の影響を検討した。5.3 kG の磁場を印加すると散乱光の立ち上がり時間が 140 秒から 60 秒へと短くなり微粒子形成反応が促進されていることが結論できた。また、光照射された気体試料は対流により微粒子をセルの底面に沈積し、特有の対流パターンを描く。外部磁場の無いときにはセルの中央部に左右対称に微粒子が沈積したが、磁場を印加すると微粒子が非対称に沈積しはじめ、磁場が強くなると片寄りも大きくなった。この現象は光源を反対方向から当てると沈積パターンも反対方向に片寄ることから、微粒子が直接磁気力を受けているのではなく、光励起エネルギーの緩和過程が促進された結果、対流パターンが変化したことが判明した。

以上の結果から、グリオキサールの化学挙動が磁場により変化しアクロレインの微粒子形成反応が磁場の影響を受けていることを実験的に示すことができた。

【B】今後の展望

以上のように増感効果を利用した微粒子形成反応が外部磁場の影響を受けることを初めて発見した。そこで次の段階として

[1] 微粒子の化学組成に対する磁場効果、即ち、化学反応経路が磁場により制御できるのかを検討する必要がある。

そのためには反応性の高い有機ケイ素化合物を微粒子中に取り込みその化学組成の変化を観測することが望ましい。そこで、先ず、Gly/AC/有機ケイ素化合物の三元系の気体試料を調製し、可視光照射により微粒子を作製した際、紫外光照射の時と同様に有機ケイ素化合物が微粒子中に取り込まれるのかを検討した。

Gly/AC/ATMeSi 系での予備実験では、ケイ素化合物が微粒子中に固定できており、今後、その化学種の同定と化学種の磁場による変化を調べ、磁場による化学反応制御について検討する予定である。

[2] 次に、これまで述べた気相微粒子形成技術を①金属クラスターを含んだ有機微粒子、または、②有機化合物で表面修飾された金属ナノ粒子の合成法へと発展させることができる。

これらの金属・有機複合微粒子は

(1) 薄膜中に分散させれば磁気記録材料として利用でき、また、

(2) ナノサイズの複合粒子を分別しその化学反応性を利用してそれを高分子鎖に結合させ外部磁場を印加すれば、ナノ粒子と化学結合した高分子鎖のみを磁気力で分離することができ、新規な磁気分離法となりうる。

そこで、現在、予備実験として金属カルボニル化合物とアクロレイン、または、有機ケイ素化合物の混合気体から金属・有機複合微粒子を作製することを試みており、種々の性質をもつ複合微粒子が合成できることを期待している。