

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25390125

研究課題名(和文)空間制御型量子ビーム誘起反応による有機汚染物質の分解

研究課題名(英文)Decomposition of organic compound in nano-sized confined space by quantum beam

研究代表者

藤乗 幸子(tojo, sachiko)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50197844

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ空間を反応場、高エネルギー電子線パルス量子ビームトリガーとする空間制御型量子ビーム誘起反応による有機汚染物質の分解の基礎研究を行った。ナノ秒過渡吸収パルスラジオリシスのシステムを高度化することにより紫外から近赤外領域でのシングルショット測定が可能となった。ジセレンイドリジカルアニオンの解裂機構を明らかにした。薄膜中ナノ空間に包接した有機化合物の量子ビーム誘起反応において親水および疎水部位ナノ空間反応場選択性を見出すことができた。電子線パルスラジオリシス過渡共鳴ラマンシステムを構築した。チオアニソール誘導体の電子酸化活性種の振動構造を解析し、反応性との関係を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Nanosecond pulse radiolysis system has been improved to investigate the radiation chemical reactions of various samples. Diaryl diselenide radical anion generated during the pulse radiolysis at various temperatures. The relationship between the Se-Se bond cleavage and delocalization of unpaired electron in diaryl diselenide radical anion was investigated. Nanosecond pulse radiolysis technique has been employed to investigate the degradation of aromatic sulfides loaded in Nafion membranes with a thickness of 100 μm . The one-electron oxidation and OH radical addition of aromatic sulfides were clearly observed in Nafion membranes during pulse radiolysis. Relationship between the molecular structure and dimerization reactivity of aromatic sulfides radical cations in aqueous solution was studied by the nanosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy during the pulse radiolysis.

研究分野：量子ビーム化学

キーワード：電子線 パルスラジオリシス ラジカルイオン 過渡ラマン 過渡吸収

1. 研究開始当初の背景

電子線パルスラジオリシスは量子ビーム誘起反応の反応過程を詳細に解析する手法として非常に優れている。しかしこの手法による新しい現象や新規材料開発を導く基礎研究は極めて少ないのが現状である。次世代の最先端レジスト設計のモデル系のパルスラジオリシスによる基礎研究などに限られている。一方量子ビームの応用利用の一つとして電子線照射による有害物質の無害化が展開されているが、この処理法は、装置の大型化、低濃度物質の捕集方法、電子線の水中透過能力が数 mm 程度であることによる分解効率の低さ、装置の腐食などの問題に加え、分解時に発生する反応生成物の凝集による反応阻害やそれらが新たな汚染物質になる等基礎的課題も多く残されている。

申請者は電子線パルスラジオリシス法による新規量子ビーム誘起反応やユニークな活性中間体を数多く見出し、ラジカルイオン活性中間体に関して得られた成果は国際的にも高く評価されている。電子線パルスラジオリシス・レーザー多重励起法により有機分子活性中間体の励起状態を生成させその特異的反応性も明らかにしてきた。その発展として、有機環境汚染物質の電子線・レーザー多重励起分解における光触媒とのコンビネーションによるクリーンかつ高効率の新しい分解法に関する基礎研究を進めてきた。グリーンイノベーションをめざし量子ビーム誘起反応の基礎研究を勢力的に行っている。近年シクロデキストリン中へ包接した基質の電子線パルスラジオリシスにより、ナノ反応場制御ラジカルイオンの新規反応も見出した。以上の観点から、反応場制御という新機能を取込んだ空間集束型量子ビーム誘起反応機構を明らかにし、新規有機汚染物質分解法という着想に至った。

2. 研究の目的

ナノ空間を反応場、高エネルギー電子線短パルスを量子ビームトリガーとする空間制御型量子ビーム誘起反応による有機汚染物質の分解法の基礎研究と開発を行う。電子線パルスラジオリシス測定システムを均一溶液系から反応場制御した不均一系へ発展させる。特殊空間を有する薄膜高分子や無機材料のナノ空間に基質を包接させ、高い空間集束性で選択的に電子線ビームを反応場へ付与させる。ナノ反応場での量子ビーム誘起初期生成活性種の生成とその反応性をナノ秒過渡吸収分光により明らかにする。パルスラジオリシス時間分解共鳴ラマン分光法を新たに構築し、活性種の振動構造を明らかにする。活性種の振動構造からナノ空間と活性種との相互作用、活性種の時空間構造変化を明らかにする。応用発展として極微量有害物質のナノ空間への捕集・濃縮・集積、ナノ空間反応場における空間集束型量子ビーム誘起分解法を構築する。

3. 研究の方法

大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究施設に設置されている強力極超短時間パルス放射線発生装置(Lバンド電子ライナック)を用いる。この装置では電子の加速はクライストロンによって増幅された強力なマイクロ波(周波数 1.3 GHz, 30 MW)を用い、電子銃から入射された電子は、加速管内を通過する際マイクロ波の加速電界の作用を受けて、エネルギーを増大させる。8 ns, 28 MeV の電子線パルスを用いる(図1)。

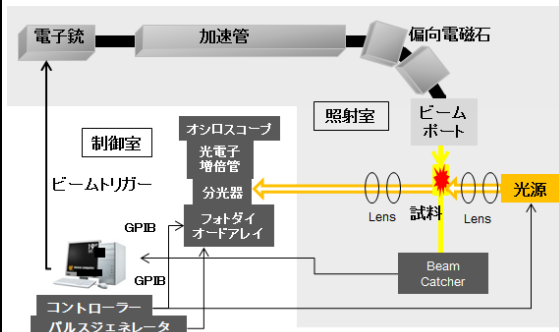


図1 電子線パルスラジオリシス過渡吸収分光測定システム

- (1) ナノ秒過渡吸収パルスラジオリシスシステムの高度化を行う。数 100 μm 薄膜対応シングルショット電子線パルスラジオリシスシステムを構築する。薄膜対応電子線同期レーザーフォトリシスシステムを構築する。
- (2) 両親媒性分子を相分離高次構造を持つ薄膜の親水性・疎水性各ナノ空間へ選択的に包接させる。ナノ空間における基質の包接状態を評価する。
- (3) 薄膜中の量子ビームキャリアーを評価する。薄膜親水性イオンコア内水和電子の生成、主鎖および基質への電子付着過程を測定する。
- (4) 電子線パルスラジオリシス可視共鳴ラマン分光システムを構築する。
- (5) 電子線パルスラジオリシス可視共鳴ラマン分光により水溶液中一電子酸化物の振動分光を行う。
- (6) ナノ空間の量子ビーム反応場としての発展
- (7) ナノ空間の量子ビーム反応場制御
- (8) 有害物質の分解特性に沿ったナノ反応場制御量子ビーム誘起反応の発展

4. 研究成果

(1) **ナノ秒過渡吸収パルスラジオリシスシステムの高度化**：薄膜対応透過型電子線パルスラジオリシスシステム構築のため、ナノ秒過渡吸収パルスラジオリシス測定システムの高度化を行った。電子線照射による試料の劣化、短い分析光路長による S/N 比の低下を改善するため、広波長領域での高感度シングルショット電子線照射過渡吸収システムを立ち上げた。本補助金により測定系オシロスコープを購入、測定制御コントローラを更新した。フォトダイオードアレイ(300 から 900

nm) と InGaAs ピンフォトダイオード (900-1600 nm) 検出器との組み合わせにより同一光学系紫外～近赤外領域での過渡吸収測定が連続的かつ簡便に行うことが可能となった。また分析光取込集光ファイバーの新規設置、光学系の改善により、S/N 比を大幅に向上させることができた。光路長 1 mm 溶液においてもシングルショットパルスラジオリシス測定が達成できた。高度化したナノ秒パルスラジオリシス装置により、薄膜材料や、不安定な生物などの試料への適用も可能となった。図 2 に示すように、チオフェニルメタノール (MTPM) の 1,2-ジクロロエタン (DCE) 溶液のシングルショットパルスラジオリシスでは電子線照射直後 MTPM モノマーラジカルカチオンの生成が観測され、50 ns 後 355, 530, 880 nm に吸収のシフトが観測された。355 と 530 nm は S-S 結合型の -ダイマールラジカルカチオン、880 nm は -ダイマールラジカルカチオンと帰属され、MTPM モノマーラジカルカチオンの二量化が観測された。フォトダイオードアレイでの測定可能領域が 300 から 900 nm まで広がることにより、近赤外領域の吸収と良好なオーバーラップも可能となった。測定波長領域ごとの光学系の変更もなくなり測定時間も大幅に短縮された。過渡吸収測定において試料に照射した電子線はトータルで 16 ショットにとどめることができた。

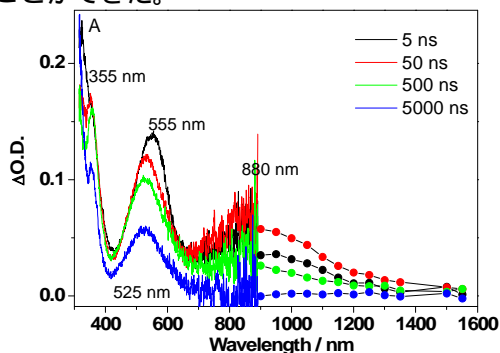


図 2 MTPM (10 mM) DCE 溶液の電子線パルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトル

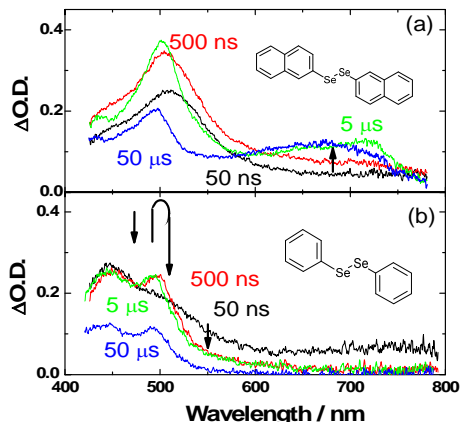


図 3 ジセレン化合物の 175 K における MTHF 溶液中の電子線パルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトル変化

また図 3 に示すように低温下でもシングルショット高感度パルスラジオリシス過渡吸収測定ができた。ジアリールジセレンイドラジカルアニオンの Se-Se 結合解裂機構を明らかにすることができた。

(2) 薄膜中のパルスラジオリシス: ナノ空間への基質の包接を試みた。高透過性・耐量子ビーム性・相分離高次構造を持つ Nafion の主鎖疎水性領域と側鎖末端親水性イオンクラスター領域の各ナノ空間に選択的に MTPM を包接させた。パルスラジオリシスにより過渡吸収測定を行った。図 4 に示すように数 100 μm 薄膜内における量子ビーム誘起反応活性種の生成が確認できた。親水部位では OH ラジカルによる間接酸化による OH 付加体 (MTPM-OH[•]) 疎水性部位では直接酸化による MTPM^{•+} の生成が確認された。量子ビーム誘起反応のナノ空間反応場選択性を見出すことができた。

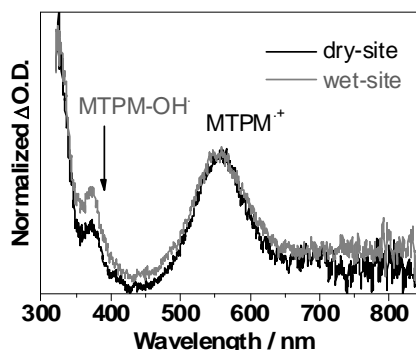


図 4 MTPM-Nafion 薄膜の電子線パルスラジオリシスによる過渡吸収スペクトル

(3) 電子線パルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光システムの構築: 量子ビーム誘起活性種の振動構造を解明するために、図 5 に示すパルスラジオリシス時間分解ラマン分光測定システムを構築した。阪大産研 L バンドライナックからの 8 ns 電子線パルスにより反応活性種を生成させ、プローブ光は Nd-YAG レーザーからの 532 あるいは 355 nm 光 (パルス幅 5 ns) を電子線照射から任意の遅延時間後に照射した。

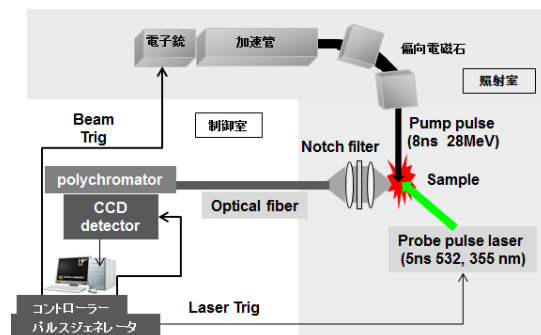


図 5 電子線パルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光測定システム

KSCN 水溶液のパルスラジオリシスで生じる $(\text{SCN})_2^{\bullet}$ に電子線照射後 532 nm レーザーを任意の遅延時間に照射しその過渡ラマン散乱を測定した。 $(\text{SCN})_2^{\bullet}$ の S-S 結合の伸縮振動が 220 cm^{-1} に観測された(図 6)。過渡ラマン分光測定により結合生成過程を観測することができた。

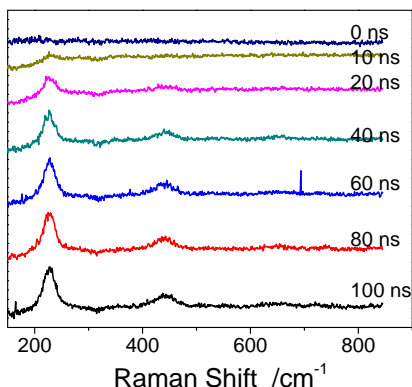


図 6 KSCN 水溶液中の電子線パルスラジオリシスによる $(\text{SCN})_2^{\bullet}$ の過渡ラマンスペクトル変化

(4) 有機汚染物質反応活性種の電子線パルスラジオリシス過渡共鳴ラマン分光:

チオアニソール誘導体のラジカルカチオン ($\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$) の構造をパルスラジオリシス時間分解ラマン分光と理論計算により明らかにした。ラジカルカチオンの振動モードを、本補助金で購入した計算ソフトにより解析し、活性種の振動構造を帰属した。過渡吸収では帰属できなかった活性種の分子構造の違いを振動分光から明らかにすることができた。 $\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$ の過渡ラマンスペクトルを示す(図 7)。

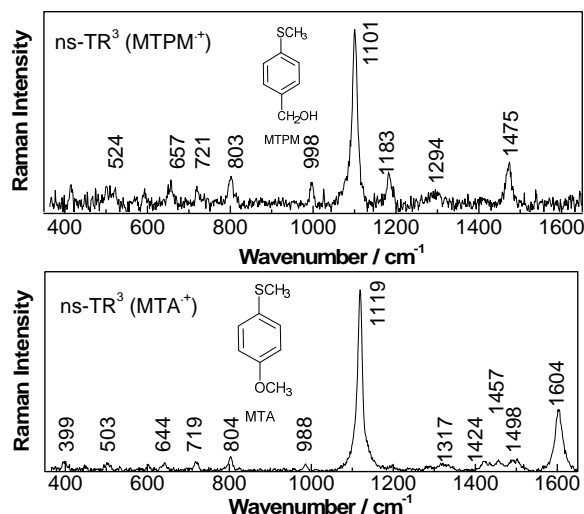
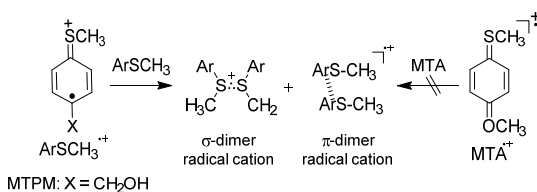


図 7 チオアニソール誘導体水溶液中の電子線パルスラジオリシスによる $\text{ArSCH}_3^{\bullet+}$ の過渡ラマンスペクトル

MTPM $^{\bullet+}$ の過渡ラマン散乱を測定した。524, 657, 721, 803, 998, 1101, 1183, 1294 と 1475

cm^{-1} に過渡ラマンシグナルが観測された。1599 cm^{-1} に観測された MTPM のベンゼン環の C=C 伸縮振動は MTPM $^{\bullet+}$ では観測されなかった。CPh-S 伸縮振動は 1096 cm^{-1} から 1101 cm^{-1} へ up-shift した。CPh-S 結合の二重結合性が示唆された。セミキノイド型であることが示された。一方 MTA のラジカルカチオン(MTA $^{\bullet+}$)は、503, 644, 719, 804, 998, 1119, 1317, 1424, 1457, 1498 と 1604 cm^{-1} に過渡ラマンシグナルが観測された。MTA $^{\bullet+}$ のベンゼン環の C=C 伸縮振動は保持され、正電荷とスピンは S、O とベンゼン環も含めたキノイド型によりラジカルカチオン全体に非局在化していることが示めされた。セミキノイド型はダイマーラジカルカチオンを生成するのに対し、キノイド型では二量化が進行しなかった。ラジカルカチオンの二量化反応において S とベンゼン環上の小さな正電荷分布は $\sigma\text{-(ArSCH}_3)_2^{\bullet+}$ を、また正電荷の非局在化は $\pi\text{-(ArSCH}_3)_2^{\bullet+}$ の生成を抑制していることが示唆された (Scheme 1)。



Scheme 1 チオアニソールラジカルカチオンの二量化反応

ナノ秒パルスラジオリシスにおいて従来からの時間分解過渡吸収分光と時間分解共鳴ラマン分光を組み合わせることにより、放射線化学で生成する短寿命活性種の詳細な分子構造を調べられるようになった。

展望

量子ビーム誘起反応のナノ空間反応場制御による選択的空間集束型活性中間体の生成。

反応空間による活性中間体の寿命制御とその再励起による特異的反応の創出。

様々な材料・状態における電子線パルスラジオリシ法の適応・発展。

ナノ空間反応場への低濃度物質の捕集・集積、分解、反応場制御による量子ビーム利用による汚染物質の完全分解の発展が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 8 件)

Se-Se Bond Cleavage of Diaryl Diselenide Radical Anions during Pulse Radiolysis, S. Tojo, M.Fujitsuka, A. Ouchi, and T.

Majima, ChemPlusChem., 80 (2015) 1.

Structures of 4-Substituted Thioanisole Radical Cations Studied by Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations,

S. Tojo, M. Fujitsuka, and T. Majima, RSC Adv. (2016) 6, 109334-109339

〔学会発表〕(計 2 件)

S. Tojo, M. Fujitsuka and T. Majima, Mesolysis of polyphenylethane radical anions. 26th IUPAC International Symposium on Photochemistry. 2016.04.03 ~ 2016.04.08. Osaka City Central Public Hall (Osaka, Japan)

藤乗幸子・藤塚 守・真嶋哲朗

Structures of 4-Substituted Thioanisole Radical Cations Studied by Time-resolved Resonance Raman Spectroscopy during Pulse Radiolysis and Theoretical Calculations. 2017 機能分子の先端ビーム化学. 2017.01.18 (大阪)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

出願年月日 :

国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :

発明者 :

権利者 :

種類 :

番号 :

取得年月日 :

国内外の別 :

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤乗 幸子 (TOJO SACHIKO)

大阪大学産業科学研究所・助教

研究者番号 : 50197844