琉球大学学術リポジトリ

4-エチルフェノールの光イオン化に対するミセルと励起波長の効果

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理学部 公開日: 2010-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 金城, 昭夫, 宇地原, 敏夫, 仲地, 芳子, Kinjo, Akio, Uchihara, Toshio, Nakachi, Yoshiko メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/15149

4－エチルフェノールの光イオン化に対するミセルと励起波長の効果

金城昭夫*　宇地原敏夫*　仲地芳子*

Effects of Surfactant Micelles and Excitation Wavelength on the Photoionization of 4-Ethylphenol

Akio KINJO*, Toshio UCHIHARA*, and Yoshiko NAKACHI*

Abstract

The quantum yield for the oxidation of Fe^{2+} induced by the photoionization of 4-ethylphenol (EP) was measured in various media such as water, SDS, DTAB and Brij 35 micellar solutions as a function of the excitation wavelength. The largest value was observed in SDS solutions and the smallest one in DTAB solutions at all excitation wavelength studied. Brij 35 and aqueous solutions gave the intermediate values.

The quantum yield was found to have a constant value at the wavelength ranging from 290 nm down to 255 nm. It increased at wavelength below 240 nm. The corresponding phenomena were observed for the relative fluorescence quantum yield of EP; i.e., the fluorescence yield was constant in the wavelength region from 290 nm to 255 nm and decreased for the shorter wavelength.

1. 緒　論

光エネルギーを化学エネルギーに変換する手段として光電子移動反応が注目を浴びているが，この反応を有効に利用するためには，反応によって生じた陰陽両電荷を何等かの方法で分離することが必要である。このような電荷分離の観点から，光電子移動反応の最も基本的な反応である光イオン化に対するミセル効果が10年程前から研究されるようになった。[1)～7)] その結果，陰イオン性の界面活性剤ミセルに可溶化された分子の場合，分子からはじき出された電子がミセル表面の陰電荷によって母分子陽イオンと再結合することを妨げられるために光イオン化の量子収率は，均一溶液に比べて著しく増大することが見出されている。

最近 Kevan 等[8)、9)] はミセル溶液における Tetramethylbenzidine(TMB)の光イオン化について研究を行ない，室温では従来の定説通り陰イオン性のミセル溶液の方が高いイオン化収率を示すが，凍結溶液では逆に陽イオン性ミセルの方が高いイオン化収率を示し，陰イオン性ミセルの場合の2倍にも達すると報告している。彼等は，TMB の場合，光イオン化そのものは室温でも陽イオン性ミセルの方が大きいが，逆反応が速いために水和電子などの初期生成物が検出前に消滅するのに比べて凍結溶液では逆反応が遅く，高い量子収率を示す結果になると考えている。このことは光イオン化の量子収率が測定手段の応答速度によって変わることを意味している。

受付：1984年10月31日

*理学部化学科

*Dept of Chemistry, College of Science, University of the Ryukyus, Nishihara, Okinawa, 903-01.

光イオン化によって生じた溶媒和電子が後続の化学反応にどれだけ有効に利用できるかという知見は重要だと思われる。これを評価する一つの方法は電子捕捉剤を用いて光イオン化収率を測定することである。しかし，これまでのミセル水溶液における光イオン化の研究は主としてレーザー光励起によって生じた母分子陽イオンまたは溶媒和電子の過渡吸収を測定する方法によって行なわれており，電子捕捉剤を用いた研究は Bernas 等[5)、6)]によるペリレンとテトラセンの研究など，わずかな例しか存在しない。

本研究において，我々はフリッケ溶液[10)]を電子捕捉剤として用いて，水溶液およびミセル水溶液における4－エチルフェノール（ＥＰ）の光イオン化の量子収率を種々の励起波長で測定し，そのミセル効果と励起波長依存性を検討する。ＥＰは水に良く溶けるにもかかわらずミセル濃度を高めることによって完全にミセル相に可溶化することができるので，水溶液とミセル水溶液の比較を可能にしてくれる。又，アルキル置換基を持たない単純なフェノールは水溶液中で光イオン化することが知られており，[11)、12)] ＥＰも光イオン化することが期待される。

2. 実　験

2.1　試薬

ＥＰは，関東化学社の特級品を真空昇華法で精製した。ドデシル硫酸ナトリウム（ＳＤＳ）は，和光純薬工業社の生化学用試薬をメタノール－イソプロパノール（１：１）混合溶媒から３回再結晶して用いた。[13)] ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（ＤＴＡＢ）は東京化成工業社の一級品を少量のエタノールを含むアセトンから２回再結晶した。[14)] ポリオキシエチレンドデシルエーテル（Brij35）は半井化学薬品社のアミノ酸自動分析用試薬をイソプロパノールから２回再結晶して用いた。

トリスオキサラト鉄（Ⅲ）酸カリウム三水和物はシュウ酸カリウムと塩化鉄（Ⅲ）から合成し，水から３回再結晶した。[15)]

水は水酸化ナトリウムを含む過マンガン酸カリウム溶液から１回，更にそのままで２回蒸留して精製した。その他の試薬は市販の特級品をそのまま用いた。

2.2　装置

励起用光源としては 204 形日立分光けい光光度計の光源（Xeランプ）を用いた。光源の波長幅は10nmである。吸収スペクトルは日立ＥＰＳ－３Ｔ型自記分光光度計で記録した。けい光の測定には，850 形日立分光けい光光度計を用いた。けい光光度計のセル室および自記分光光度計のセル室は小松－ヤマトのクールニックスサーキュレーター CTR-240, CTE-240 を用いて 25.0±0.1 ℃ に調節した。ＥＰのミセルへの可溶化等試料の調製にはBranson Cleaning Equipment社のBransonic 12超音波洗浄器を用いた。

2.3　実験方法

試料溶液はフリッケ線量計[10)]を構成するように調製してあり，１cm石英セルに一定量（２ml）を入れてけい光光度計のセル室で光照射した後分光光度計に移し，生成したFe(Ⅲ)イオンの305nmにおける吸光度を測定して水和電子の濃度を求めた。なお，その時のFe(Ⅲ)イオンの濃度は予め各媒体で作成した検量線から読みとった。

試料溶液は通常 5×10^{-3}MEP，1×10^{-3}M$FeSO_4$，0.05M又は0.4MH_2SO_4 を含んでおり，ミセル溶液の場合の界面活性剤濃度はBrij35が 0.06M，ＳＤＳとＤＴＡＢは0.08Mであった。実験に用いた試料溶液は，測定を行なったどの波長においても入射光の99%以上を吸収することが確かめられた。Steen 等の報告[16)]とは違って，予備実験の結果，Fe(Ⅱ)イオンは測定波長領域の光で直接酸化されてFe(Ⅲ)イオンを生じることが観測されたが，本実験に用いた濃度では励起光はほと

んど完全にＥＰに吸収されるのでFe（Ⅱ）イオンの直接酸化は無視することができる。

励起光を照射している間酸素を試料溶液上に流出させ，且つ溶液はマグネチックスターラーで撹拌した。励起光の強度はトリスオキサラト鉄（Ⅲ）酸化学光量計[15]を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 フリッケ線量計によるＥＰの光イオン化の量子収率の測定

フリッケ溶液は放射線化学の分野で線量を測定するのによく用いられているが，Steen 等[16]によって光化学の分野にも応用され，水和電子の定量にも用いられている。この線量計の反応は次のように水素イオンと酸素を介して水和電子がFe(Ⅱ)イオンを酸化するので，生成したFe(Ⅲ)イオンを定量して水和電子の濃度を求めることができる。

$$e^-_{aq} + H^+ \longrightarrow H \quad (1)$$
$$H + O_2 \longrightarrow HO_2 \quad (2)$$
$$HO_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^- \quad (3)$$
$$HO_2^- + H^+ \longrightarrow H_2O_2 \quad (4)$$
$$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH \quad (5)$$
$$OH + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- \quad (6)$$
$$H + H \longrightarrow H_2 \quad (7)$$

その際，(7)式の反応が無視できれば，水和電子１個当り３個のFe(Ⅲ)イオンを生じるので水和電子生成の量子収率はFe(Ⅲ)イオン生成の量子収率の$1/3$になる。これまでのところ，光イオン化の研究において，H^+の還元によるH_2の発生は確証されていないようである。[17] 又，本実験における励起用の入射光強度はTable 1に示してあるように弱く，試料溶液への入射断面積は$7\times2\,mm^2$であるのでＨ原子の発生は希薄である。従って，Ｈ原子は酸素と反応する確率がはるかに高く，(7)式の反応は無視することができる。

Table.1. Intensity of the incident light used for excitation of the sample at various wavelength.

Wavelength (nm)	230	235	240	255	260	270	280	285	290
Intensity ($\times10^{-10}$ein.s^{-1})	0.22	0.33	0.49	0.88	1.11	1.36	1.88	1.99	2.14

Fig.1は，1.00×10^{-2}MEP，1.00×10^{-3}MFeSO$_4$および9.98×10^{-2}MH_2SO_4を含む水溶液を255nmの励起光で照射して，生成するFe(Ⅲ)イオンの吸収スペクトルを記録したものである。照射時間に伴う吸光度の増大は，EPの光イオン化によって水和電子が生成されたことを示している。Fe(Ⅱ)イオンによる光吸収はEPの吸収に比べて無視できる程小さい。又，EPのけい光はFe(Ⅱ)イオンによって消光されないので，EPの励起エネルギーがFe(Ⅱ)イオンへ移動してイオン化することも除外される。従って，光照射によって生成される水和電子はEPのイオン化によるものと考えられる。

フリッケ線量計は先ず水素イオンによって水和電子を捕捉しなければならないので，十分な量の酸が必要である。Fig.2 は5.03×10^{-3}MEP，1.00×10^{-3}MFeSO$_4$およびH_2SO_4を含む水溶液に280nmの励起光を60分照射した時，生成されるFe(Ⅲ)イオンの濃度が硫酸濃度によってどう変化するか

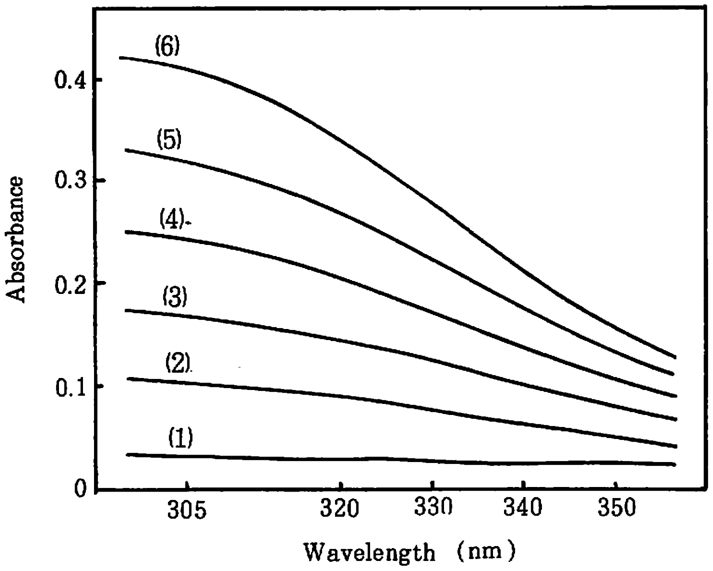

Fig.1. Absorption spectra of Fe^{3+} produced by exposing the sample solution containing 1.00×10^{-2}M 4-ethylphenol, 1.00×10^{-3}M $FeSO_4$ and 9.98×10^{-2}M H_2SO_4 to 255 nm light. Exposure time(min.): (1) 0, (2) 20, (3) 40, (4) 60, (5) 80, (6) 100.

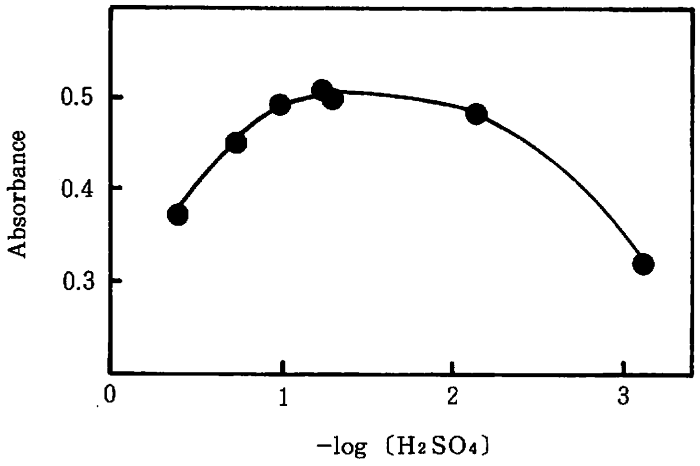

Fig.2. Absorbance of Fe^{3+} produced in the irradiated sample solution as a function of the sulfuric acid concentration. Absorbance was measured at 305 nm after the solution containing 5.03×10^{-3}M 4-ethylphenol and 1.00×10^{-3}M $FeSO_4$ was exposed to 280 nm light for 60 minutes.

を示したものである。硫酸濃度が0.001Mという低い領域では，生成されるFe(Ⅲ)イオンの濃度は低く，水和電子が十分捕捉されてないことがわかる。硫酸濃度が増えると，Fe(Ⅲ)イオンの生成量も増え，0.005～0.1M硫酸領域では生成量はほぼ一定値に達し，更に硫酸濃度が増えると逆に減少する。Fe(Ⅲ)イオンの生成量が減少するのは，硫酸の高濃度領域においてEP，Fe(Ⅱ)イオンおよびFe(Ⅲ)イオンの吸光係数に変化は認められないのでEPのイオン化そのものが減少するためであると考えられる。

又，フリッケ線量計の反応は酸素が関与するので，通常空気又は酸素を溶液に吹き込んで測定を行なうが，ミセル溶液に吹き込むと発泡が著しく測定が不可能になるので，溶液上に流出させることを試みた。Fig.3は，1.00×10^{-2}MEP，1.00×10^{-3}M$FeSO_4$および9.98×10^{-2}MH_2SO_4を含む水溶液に酸素を吹き込みながら255nmの励起光を照射した場合と，溶液上に酸素を流出させながら溶液をマグネチックスターラーで撹拌しつつ光照射した場合に生成されるFe(Ⅲ)イオンの305nmにおける吸光度を照射時間に対してプロットしたものである。図からわかるように溶液上に流出させた場合，吹き込みに比べて幾分低い吸光度を与えるが，直線性は良く誤差は僅少なので以後の実験においては酸素を溶液上に流出させつつ溶液をスターラーで撹拌するという方法をとった。

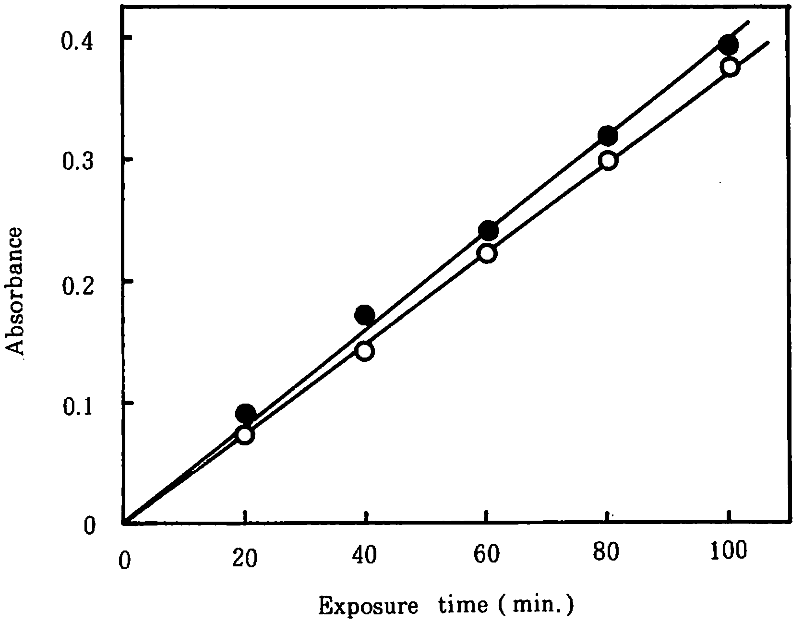

Fig.3. Absorbance of Fe^{3+} produced in the irradiated sample solution as a function of the exposure time. The solution containing 1.00×10^{-2}M 4-ethylphenol, 1.00×10^{-3}M $FeSO_4$ and 9.98×10^{-2}M H_2SO_4 was exposed to 255 nm light and absorbance was measured at 305 nm. ● : O_2 was bubbled through the solution. ○ : O_2 was flushed over the solution with stirring by a magnetic stirrer.

Fig.1 のスペクトルから推察されるように，光照射によって生成されるFe(Ⅲ)イオンは励起波長領域にかなりの吸収をもつので，照射時間が進むにつれて無視できなくなる。Fe(Ⅲ)イオン生成の量子収率，$\Phi_{Fe(III)}$，は(8)式を用いて計算し，その補正を行なった。

$$\Phi'_{Fe(III)} = \frac{V}{1000\, I_o\, t}\left(C + \frac{\epsilon C^2}{2\epsilon_P Cp}\right) \qquad (8)$$

ここでVは試料溶液の体積，I_o は単位時間当りの入射光強度，tは照射時間である。CpはEPの濃度で照射時間を通して一定と考えることができる。Cはt時間照射した時に生成されたFe(Ⅲ)イオンの濃度である。ϵ_P とϵはそれぞれEPとFe(Ⅲ)イオンの励起波長におけるモル吸光係数である。

3.2 EPのミセルへの可溶化

EPの光イオン化についてのミセル効果を調べるためには，EPのほとんど全部がミセル相に存在している状態で実験を行なう必要がある。Bunton等[18]によると，フェノール類の吸収スペクトルはミセルに移行すると，水相中における場合よりも長波長側へシフトすると共にピークにおける吸光度も幾分増大する。従ってその変化からフェノールがバルク水相に存在するのか，それともミセル相に存在するのかを判定することができる。Fig.4 は，水溶液，0.080M SDS，0.080M DTAB および0.060MBrij35溶液における 2×10^{-3}M EPの吸収スペクトルであり，Bunton等が指摘したようなシフトが見られる。

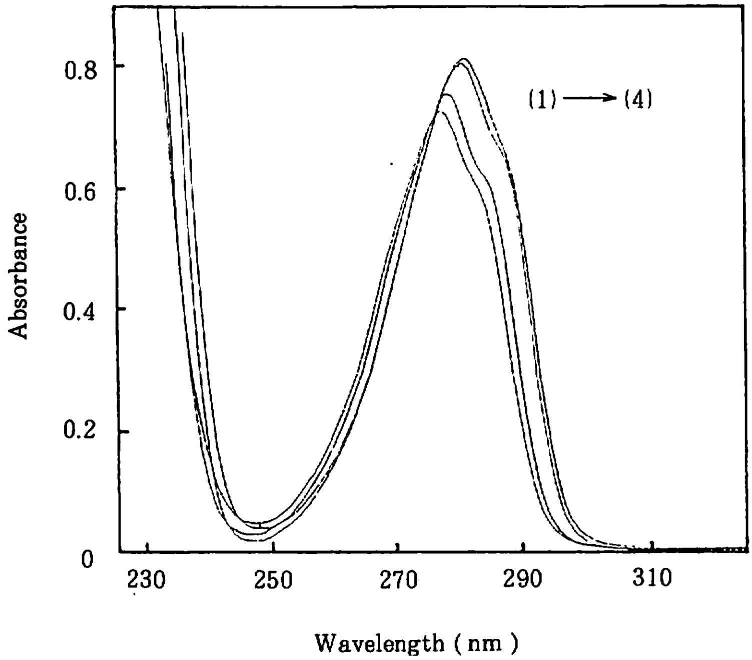

Fig.4. Absorption spectra of 2×10^{-3}M 4-ethylphenol in water(1), 0.080 M SDS(2), 0.080M DTAB(3), and 0.060M Brij-35(4) solutions. Path length is 2 mm.

Fig.5 はEPの濃度を 5.01×10^{-3}M に固定して，界面活性剤濃度を増加させた場合，EPの285nmにおける吸光度がどう変化するかを示したものである。吸光度は 2 ㎜セルを用いて測定した。SDS, DTAB, Brij 35，いずれの場合も，それぞれのcmc付近から吸光度が増加し始め，EPがミセル相に移行することがわかる。界面活性剤のある濃度以上で吸光度はプラトウに達し，EPが全てミセル相

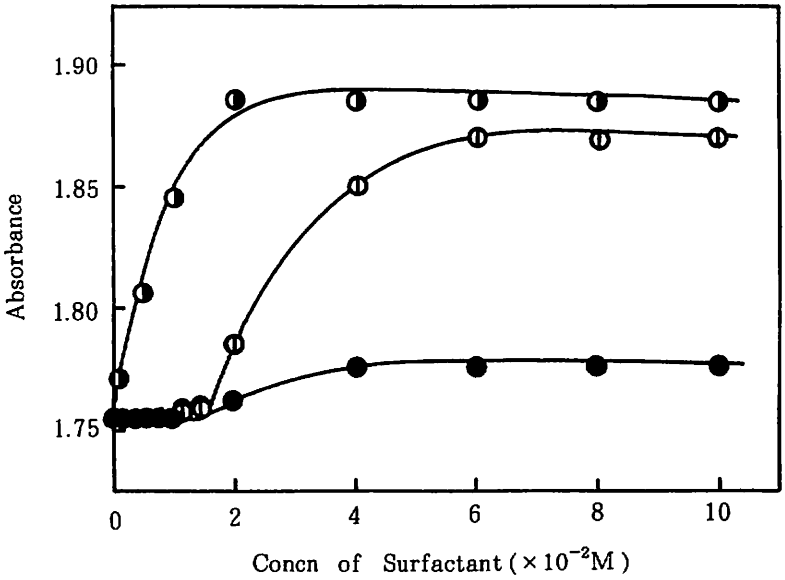

Fig.5. Absorbance of 5.01×10^{-3} M 4-ethylphenol solutions at 285 nm as a function of the surfactant concentration ; (●) SDS, (◐) DTAB, (◑) Brij-35.

に可溶化されたことを示す。SDSでは 4×10^{-2}M，DTABの場合は 6×10^{-2}M，Brij35については 2×10^{-2}Mでプラトウが始まる。

3.3　光イオン化のミセル効果と励起波長依存性

フリッケ溶液は通常0.4Mの硫酸を含むように調製される。ところが，3.1節の実験結果からEPの光イオン化の場合0.005～0.1Mの濃度領域の方がほぼ一定の量子収率を与えることがわかったので，本研究では典型的なフリッケ溶液の濃度である0.4Mの硫酸を含む試料に加えて0.05M硫酸を含む試料についても量子収率の測定を行なった。

Fig.6 は0.4M硫酸を含む，水溶液，SDS，DTABおよびBrij35ミセル溶液におけるEPの光イオン化の量子収率を示したものである。縦軸は光イオン化によって生成されたFe(Ⅲ)イオンの収率で表わしてあるので，その $1/3$ が水和電子生成の量子収率ということになる。横軸は励起波長である。

Fig.7 は0.05M硫酸を含む試料についての結果である。硫酸の濃度を除けば，Fig.6 とFig.7 の試料は全ての点で同じであり，結果もほぼ似たような傾向を示している。

光イオン化のミセル効果についてのこれまでの研究と同じように，量子収率は陰イオン性のSDS溶液で最も高く，界面活性剤を含まない水溶液がその次で陽イオン性のDTAB溶液では最も低くなる。陰イオン性のSDS溶液で最も収率が高いのは，バルク水溶液に放出された電子がミセル表面の陰電荷の反発によってミセル内に存在する母分子陽イオンとの再結合を妨げられるためである。水

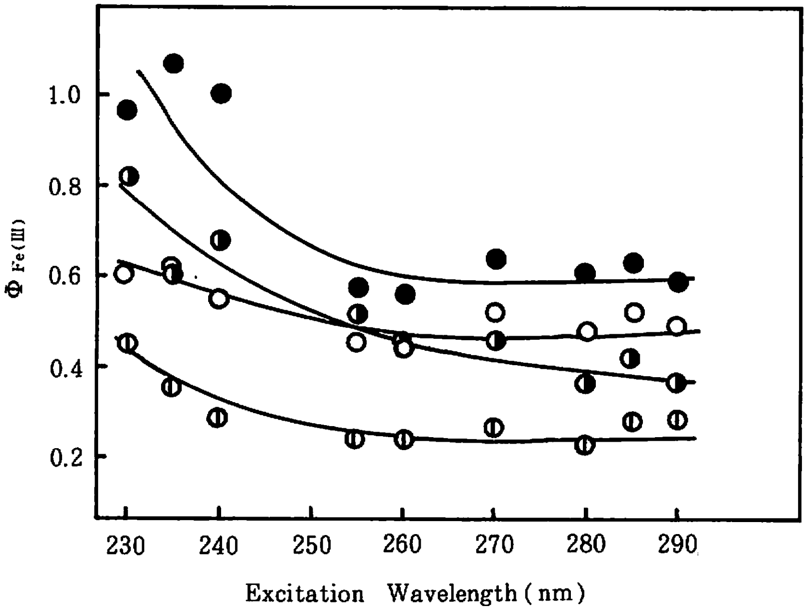

Fig.6. Quantum yields of Fe^{3+} formation, $\Phi_{Fe(III)}$, as a function of excitation wavelength, for the solution containing 5.06×10^{-3} M 4-ethylphenol, 1.00×10^{-3}M $FeSO_4$ and 0.4 M H_2SO_4 in water(○), 0.080M SDS(●), 0.080M DTAB(◐) and 0.060M Brij-35 (◑).

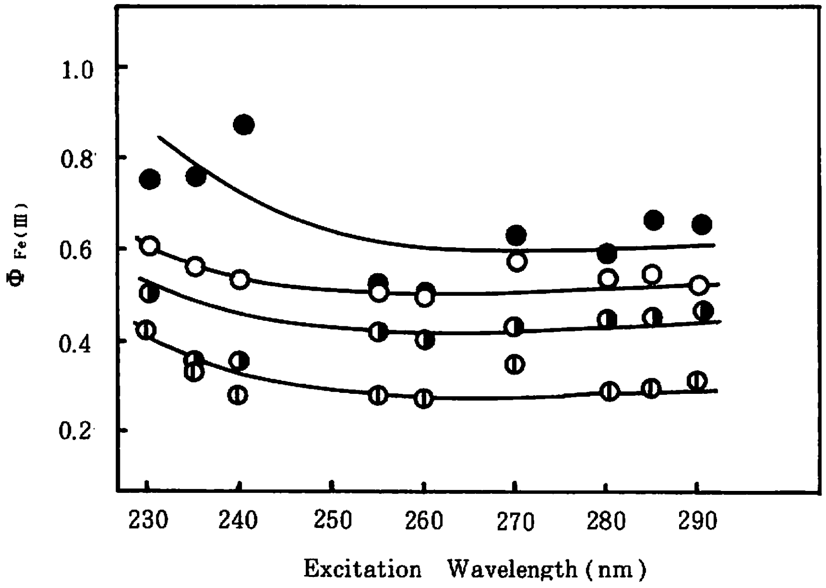

Fig.7. Quantum yields of Fe^{3+} formation, $\Phi_{Fe(III)}$, as a function of excitation wavelengh, for the solution containing 5.06×10^{-3}M 4-ethylphenol, 1.00×10^{-3}M $FeSO_4$ and 0.05M H_2SO_4 in water(○), 0.080M SDS(●), 0.080M DTAB (◐) and 0.060 M Brij-35 (◑).

溶液と中性のBrig35ミセル溶液の結果を比較すると，硫酸が0.05Mの場合は水溶液とBrij35 溶液の間に明らかに差があり，水溶液の方が高い量子収率を示す。硫酸濃度が0.4Mになると，両溶液の結果はほとんど等しくなる。これは，0.05M硫酸の場合，Brij35溶液では電子捕捉剤である水素イオンがミセルのために水溶液程EPに接近できないのに比べて，0.4M硫酸溶液では濃度が高いために十分接近することができるようになるからであると考えられる。

陽イオン性のDTAB溶液で著しく量子収率が低いのは，水素イオンがミセル表面の電荷の反発を受けてミセルに十分接近できないためと考えることもできるが，Kevan等[8)]が言う通り光イオン化によって放出された電子の一部がミセルを構成している界面活性剤陽イオンに直ちに吸収されるためだと思われる。0.4M硫酸溶液では，0.05M溶液に比べてイオン強度も高く電子捕捉剤である水素イオンが十分ミセルに接近できて大きい量子収率を与えると予想されるが，実験結果は両方ほとんど等しい値になっておりKevan等が指摘したようなことが起こっていることを示唆している。陽イオン性のミセルと反対の陰電荷をもつ電子捕捉剤を使った実験を行なえば，このことについてもっと詳しい知見が得られるものと思われる。

次にEPの光イオン化収率の励起波長依存性について考察する。EPの第一吸収帯は295nmから245 nmの領域にあり，第二吸収帯は245nm付近から短波長側に広がっている。このことと併せて考えると，光イオン化の量子収率は，第一吸収帯ではどの溶液においても励起波長によらずほぼ一定の値を示し，第二吸収帯では短波長にいくにしたがって増大する傾向を示す。これは，第一吸収帯では励起状態の最低振動準位からイオン化が進むが，第二吸収帯では励起振動状態からもイオン化することを示唆している。第一吸収帯ではイオン化収率が一定で，第二吸収帯で増大するという傾向は，EPの相対的なけい光収率にも反映される。

Fig.8 は3.12×10^{-5}MEP，1.00×10^{-3}M$FeSO_4$ および0.05MH_2SO_4を含む，水溶液，SDSおよびDTABミセル溶液におけるEPの相対的なけい光収率の励起波長による変化を示したものである。

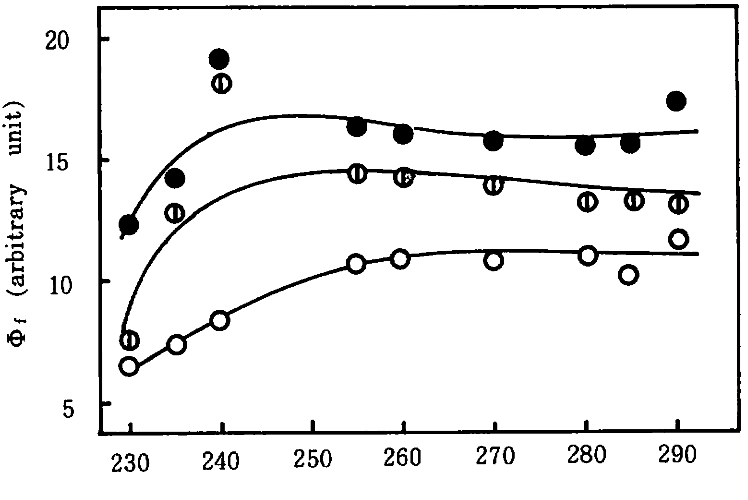

Fig.8. Relative fluorescence quantum yields, Φ_f, as a function of the excitation wavelength, for the solution containing 3.12×10^{-5} M 4-ethylphenol, 1.00×10^{-3} M $FeSO_4$ and 0.05 M H_2SO_4 in water (○), 0.080M DTAB (⦶) and 0.080 M SDS(●).

縦軸の相対的けい光収率は，ローダミンBを標準として光源強度を補正した励起スペクトルを各励起波長におけるEPの吸光係数で割った値である。けい光収率は，いずれの溶液においても，第一吸収帯の領域ではほぼ一定値を示すが，第二吸収帯では短波長にいくにしたがって減少する傾向を示し，先のイオン化についての測定結果と対応する。なお，Brij35溶液においては，EPがBrij35のエーテル結合の酸素と水素結合による相互作用を行なうためか，第一吸収帯で一定値を示さなかった。

最後に，EPの吸収スペクトルはミセルによって長波長側へシフトしており，又第一吸収帯では最低の振動準位からイオン化が起こるので，ミセルによるイオンエネルギーの低減が予想される。このことは，太陽光利用の観点から興味深いことである。

参 考 文 献

1) S. C. Wallace, M. Grätzel, and J. K. Thomas, Chem. Phys. Lett., **23**, 359(1973).
2) M. Grätzel and J. K. Thomas, J. Phys. Chem., **78**, 2248.(1974).
3) S. A. Alkaitis, G. Beck, and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., **97**, 5723(1975).
4) S. A. Alkaitis and M. Grätzel, J. Am. Chem. Soc., **98**, 3549(1976).
5) A. Bernas, D. Grand, S. Hautecloque, and A. Chambaudet, J. Phys. Chem., **85**, 3684(1981).
6) D. Grand, S. Hautecloque, A. Bernas, and A. Petit, J. Phys. Chem., **87**, 5236(1983).
7) S. J. Atherton, J. Phys. Chem., **88**, 2840(1984).
8) P. A. Narayana, A. S. W. Li, and L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6502(1982).
9) A. S. W. Li and L. Kevan, J. Am. Chem. Soc., **105**, 5752(1983).
10) H. Fricke and E. J. Hart, "Radiation Dosimetry, vol.2", ed. by F. H. Attix and W. C. Roesch, Academic Press, London, 1966, p.167；日本化学会編，"新実験化学講座7"，丸善，1975, p.573.
11) H. B. Steen, M. K. Bowman, and L. Kevan, J. Phys. Chem., **80**, 482(1976).
12) G. Grabner, G. Köhler, J. Zechner, and N. Getoff, J. Phys. Chem., **84**, 3000(1980).
13) J. L. Kuruz, J. Phys. Chem., **66**, 2239(1962).
14) R. G. Geer, E. H. Eylar, and E. W. Anacker, J. Phys. Chem., **75**, 369(1971).
15) C. G. Hatchard and C. A. Parker, Proc. Roy Soc., **A235**, 518(1956)；日本化学会編，"新実験化学講座4"，丸善，1976, p.241.
16) H. B. Steen and M. Kongshaug, Proceedings of the International Conference on Excited States of Biological Molecules, Lisbon, 1974, p.477.
17) 日本化学会編，松尾拓，"化学総説No.33",学会出版センター，1982, p.217.
18) C. A. Bunton and L. Sepulveda, J. Phys. Chem., **83**, 680(1979).