— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (3), p. 253~259)

© 1988 The Chemical Society of Japan

チタン酸ブチル無機ポリマー中における N, N, N', N' - テトラメチル- p -フェニレンジアミンの 可逆的なイオン化

(1987 年 9 月 8 日 受理)

上 田 寿*・貝 瀬 正 紘

チタン酸ブチルをテトラヒドロフラン中で重合して生ずる物質は、光により励起されて新規の ESR 吸収を与えることはすでに報告した。本研究ではこの重合反応を行なうさいに N, N, N', N' -テトラメチル- p -フェニレンジアミン (TMPD), N, N -ジメチル- p -フェニレンジアミン (DMPD), p -フェニレンジアミン (PD) を添加してつくったポリマーに対する光応答性を、ESR, 可視スペクトルで調べた。TMPD を 1 モル% 加えたものでは、光照射により $\text{TMPD}^{+\bullet}$ の ESR が見いだされ、光を切ると減衰していく。この変化は可逆的である。このスペクトルのピーク位置は、 $\text{TMPD}^{+\bullet}$ の溶液の ESR スペクトルと一致するが、hf 線の強度比、線幅が核スピン m の値により変化している。このことは $\text{TMPD}^{+\bullet}$ の回転運動が制限されているため、スピン緩和時間に非対角項の寄与が加わるためとして説明される。ESR 測定から、DMPD を添加したポリマーの場合には $\text{DMPD}^{+\bullet}$ が一部生成することが認められた。しかし、DM の場合には $\text{DM}^{+\bullet}$ はほとんど生成しない。

1 緒 言

材料としての高分子化合物に要求される機能として、従来の強度、耐熱性、耐食性などに関係した機械的、化学的性質とは異なるものが注目されるようになってきた。その一つとして、光回路デバイスの実現を目指し、光のような電磁気的入力に対して非線形な応答を示す、いわゆる非線形高分子材料の研究開発が行なわれるようになってきている¹⁾。著者らはこのような特殊機能を示す無機高分子化合物の探索の一環として、チタン酸あるいはジルコン酸のポリマーをつくり、その光に対する応答性を ESR 法により研究してきた²⁾。チタン酸の加水分解型の重合と、その生成物の構造については Bradley^{3,4)} や Boyd⁵⁾ の研究がある。チタン酸アルキルの重合形式には 5 種あり、重合鎖の伸びる方向にも 4 種の可能性があるといわれている⁶⁾。したがって、生成するポリマーの構造にはそれだけの多様性を有する。著者らのチタン酸ア

ルキルとテトラヒドロフランを使う方法では溶媒として水を使わないので、アルコキシ基はエーテルとして脱離するほかはない。したがって、重合生成物内にはアルコキシ基がかなり残存して常磁性を示すことがわかっている。合成したチタン酸のポリマーが N, N, N', N' -テトラメチル- p -フェニレンジアミン (TMPD) のカチオン ($\text{TMPD}^{+\bullet}$) を安定に分子内に捕捉すること、およびポリマー中の $\text{TMPD}^{+\bullet}$ の濃度が可視光照射により可逆的に増大することを見いだしたのでその調製法、および光イオン化の機構について報告する。常磁性種の検出には主として ESR 法を使用した。

2 実 験

TMPD を含んだポリマーはつぎのようにして合成した。6.3 g の $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ (チタン酸ブチル) をテトラヒドロフラン (以下 THF と略記する) に溶解し、同時に $\text{TMPD} \cdot 2\text{HCl}$ 48 mg ($\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ に対して 1 モル%相当量) と 100 メッシュ以下に粉碎したシリカゲル 2.0 g を加える。くちばし部分を切り取って時計皿で密閉できるようにしたバイレックスガラス製のビーカーに入れ、時計皿の蓋をして、リング状の蛍光灯の光をあてて放置する。50 時間経過したところで時計皿を取り除き THF の蒸発を加速する。20 時間程度で THF は完全に蒸発して着色した固体状ポリマーが得られる。収率は $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ に対して 37.9% である。もし、 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4 \longrightarrow \text{Ti}(\text{=O})-\text{O}-$ の重合反応が 100% 完全に起こっているのであれば、収率は 23.5% のはずであるので、TMPD を加えたためにブトキシ基の脱離が一部妨げられているものと推定される。TMPD を添加しない場合には収率として 29% 程度の値が得られる。ポリマー部分と、重合開始前に

化学技術研究所, 305 つくば市東

- 1) M. Irie, "Molecular Models of Photoresponsiveness", ed. by G. Montagnoli, B. F. Erlanger, Plenum Press, New York (1983) p. 291.
- 2) M. Yonemura, T. Sekine, H. Ueda, *Chem. Lett.*, 1986, 487; 関根忠雄, 米村道子, 上田 寿, 日化, 1985, 605; H. Ueda, M. Yonemura, T. Sekine, *J. Mater. Sci.*, 22, 3349(1987).
- 3) D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, 1955, 721, 3977; 1957, 469.
- 4) D. C. Bradley, H. Holoway, *Can. J. Chem.*, 40, 1176 (1962).
- 5) T. Boyd, *J. Polymer Sci.*, 7, 591(1962).
- 6) D. C. Bradley, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 299(1967).

加えたシリカゲル部分 (100 メッシュ以下) とはふるいわけることができる。おのおのを 1:4 の酢酸/水, 1:4 のギ酸/水, 1:1 のアンモニア水で洗ってから乾燥し, ESR 吸収スペクトルを測定した。

p-フェニレンジアミン (以下, PD と略記する) を含むチタン酸ポリマーの合成も試みた。添加量は 1 モル% である。しかし 20 時間を経過しても, 重合が進行せず, 溶液の粘度が上がってこない。 $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ の重合が *p*-フェニレンジアミンによって妨害されるためと考えられる。したがって最終的に得られた固体物質も光励起 ESR 吸収を与えない。またフェニレンジアミンを塩酸塩の形で $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ に加えて重合する方法を試みたが, やはり重合反応はほとんど進まない。そこで, $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ をある程度重合させて液の粘度が上がリ, ゲル化しかかったところでフェニレンジアミンの THF 溶液を加えてみたところ, *p*-フェニレンジアミンを含むポリマーが得られた。これを『重合後添加 PD ポリマー』と呼ぶこととする。

また *N,N*-ジメチル-*p*-フェニレンジアミン (以下 DMPD と略記する) を含むチタン酸ポリマーをつくる試みも行なった。添加量は 1 モル% である。この場合も, 重合は進行しなかった。また, 最終的に得られた固体物質の光励起 ESR 吸収も観測されなかった。塩酸塩として加える方法も同じ結果になった。PD の場合と同じように $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ をある程度重合させて液の粘度が上がリ, ゲル化しかかったところで, DMPD の THF 溶液を加える方法を試みたところ, DMPD を含むポリマーが得られた。これを『重合後添加 DMPD ポリマー』と呼ぶこととする。

$\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ の存在しない場合における TMPD とシリカゲルの相互作用を調べる目的で 100 メッシュ以下に粉碎したばかりのシリカゲル 2.0 g に 47.8 mg の TMPD を加え, THF 20 ml を加えて溶解してから蒸発する方法により TMPD をシリカゲルに吸着させた試料を作成して ESR 吸収を測定した。

ESR 吸収は JES ME 3X 型装置 (日本電子製) により測定し, 磁場変調周波数として 100 kHz を使用した。ESR 測定時の可視光照射はハロゲンランプ JCR 100 V, 150 W (岩崎電気製) の光をライトガイド SLS-150 (住田光学製) で ESR 空洞共振器内に導いて行なった。

シリカゲルに吸着されているかあるいは結合しているポリマー成分の分析には IR 法 (日本分光 102 型) を使用した。

3 結 果

図 1 にポリマー部分を 1:8 ギ酸/水で洗ってから乾燥したものを 10 分間可視光照射した場合の ESR 吸収 (実線) とシリカゲル部分に吸着されているポリマー (1:4 ギ酸洗浄物) を 10 分間可視光照射した場合の ESR 吸収を示す。シリカゲル部分の試料による ESR 吸収 (点線) が超微細構造 (hfs) のよく分離したスペクトルを与えている。これは含まれる常磁性種の濃度が相対的に薄いためと考えられる。両者が同一の常磁性種によるものと判断して誤りはないであろう。

図 2 にはシリカゲル部分の ESR 吸収 (点線, E) と TMPD⁺⁺ の ESR 吸収スペクトルをシミュレートした結果 (実線, S および SA, SB) を示す。SA は線幅 0.120 mT, Lorentz 関数を仮定し, hfs の結合定数として Bolton らの値⁷⁾, すなわち, N に対して 0.699 mT, ベンゼン環のプロトンに対して 0.197 mT, メチル

Fig. 1 ESR Spectra of $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ /TMPD/silica gel polymer

Solid curve was obtained from the polymer part
Dotted curve was obtained for the sample mainly composed of silica gel

Fig. 2 ESR of silica gel part (E) and the simulated ESR spectrum of TMPD^{++} SA, SB and S

See text for the ESR parameter of simulation

基のプロトンに対して 0.676 mT を使用して計算した。実測値 E には線幅が大きくて hfs が認められない成分が含まれているように見えるので, SB も計算した。SB では線幅として 1.2 mT を使用している。 $(24 \cdot \text{SB} + 1 \cdot \text{SA})/25$ を計算したスペクトルが S である。実測スペクトルは中心より高磁場側と低磁場側で線幅が異なる。これは TMPD の回転運動がポリマー中で束縛されることによって生ずる現象と考えられる^{8)~10)}。すなわち, hfs テンソ

7) J. R. Bolton, A. Carrington, J. Dos Santos-Veiga, *Mol. Phys.*, 5, 615(1962).

Fig. 3 The diffuse reflectance spectrum of silica gel part (B) and the transmittance spectrum of TMPD⁺⁺ trapped in CCl₄ at 77 K (A)

ルの異方性がスピン緩和に対して無視できなくなり、線幅がプロトン系あるいは窒素原子核系のスピン量子数 m の値に依存する結果と考えられる。hf 線の強度も m の値により変化する¹¹⁾、シミュレーションにはこの要因も含めて計算してはいないが、いずれにしても微分曲線のピーク位置はEとSとで一致しているので、TMPD⁺⁺ が生成していることに疑いの余地はない。図3にシリカゲル部分の拡散反射スペクトルを示す。Bと示したものは測定したスペクトルからシリカゲルによるバックグラウンドを差し引いたものである。AはShida-Hamillにより測定された¹²⁾ CCl₄ 中

77 K にトラップされた TMPD⁺⁺ の透過吸収スペクトルである。AとBで吸収ピークの位置に差が見られるが、吸光波長領域はほぼ一致している。シリカゲル特有の表面に TMPD⁺⁺ が吸着されているものと、CCl₄ の結晶中に閉じ込められた TMPD⁺⁺ というマトリックスの相違が現われているものと思われる、図3BはTMPD⁺⁺ による吸収スペクトルを示しているものと考えてよいであろう。シリカゲル粒子に含まれる Ti(OBuⁿ)₄ ポリマーの量は IR スペクトルにおける 1540 cm⁻¹ にける吸収ピークの吸光度から推定すると約 17% である。したがって図2と3を与えるシリカゲル部分の試料は TMPD とシリカゲルのみを含んでいるのではなく、Ti(OBuⁿ)₄ のポリマーをも含んでいるものと考えられる。この点を確認するためにポリマーのない TMPD/シリカゲル系の ESR を測定してみた。その結果、見いだされたことは、TMPD をシリカゲルに吸着させただけでも TMPD⁺⁺ は観測されるが、その ESR スペクトルは図2に見られるものよりもずっと液体の TMPD⁺⁺ の溶液のそれに近いということである。

図4はポリマー部分の ESR 吸収が、暗黒中に放置して測定した場合と、光をあてて測定した場合とで異なることを示す。Aは光照射前のスペクトルであり、Bは光照射開始後 8.5 分(左端)から 13.5 分(右端)の間に測定したスペクトルである。Bのスペクトルは図1および2の結果から TMPD⁺⁺ の吸収スペクトルであると考えられるので、TMPD⁺⁺ が光の照射により増大し、かつ光を切ると減少することがわかった。この変化は何回くり返しても可逆的であった。

図5には重合後添加 PD ポリマーの暗時の ESR(A) と光を照射してから 13.5 分後の ESR(B) および PD⁺⁺ のシミュレーション

Fig. 4 ESR Spectrum of the polymer part of the reaction system (Ti(OBuⁿ)₄/TMPD/silica gel)

The intensity depends on the light intensity
A was obtained from the sample kept in darkness
B was obtained after 8.5~13.5 min of illumination

- 8) H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **25**, 709(1956).
- 9) D. Kivelson, *ibid.*, **33**, 1094(1960).
- 10) G. E. Pake, "Paramagnetic Resonance", W. A. Benjamin, Inc., New York (1962) p. 111.

- 11) A. Abragam, B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Dover Publ. Inc., New York (1986) p. 186.
- 12) T. Shida, W. H. Hamill, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2369 (1966).

Fig. 5 ESR Spectra of the polymer of $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ containing PD which was added after the polymerization of $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$.

A was observed before illumination

B was observed after 13.5 min of illumination

C is a simulated spectrum of PD^{++} ; See text for the ESR parameters of simulation

図 5 ESR スペクトル (C) を示す。光照射により ESR 吸収のピーク位置が低磁場から高磁場にシフトしているものと判断される。しかし、TMPD の場合のような hfs は観測されない。C は半値幅 0.120 mT, ベンゼン環のプロトンに 0.211 mT, NH_2 のプロトンに 0.575 mT, N 原子核に 0.513 mT の結合定数を仮定して作成したものである¹³⁾¹⁴⁾。図 6 には重合後添加 DMPD ポリマーの暗時の ESR (A) と光を照射してから 14.4 分後の ESR

Fig. 6 ESR Spectra of the $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ polymer to which DMPD was added at the latter stage of polymerization

A was obtained before illumination, B was obtained at 14.4 min after the start of illumination

The stick spectrum indicates the hf line positions due to the interaction with $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ group

C is a simulated spectrum of DMPD^{++} ; See text for the simulation parameters

(B) および DMPD のシミュレーション ESR スペクトル (C) を示す。スペクトルの下方に示した点は、添加物を入れないで合成した $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ のポリマーの光照射で得られる ESR の hfs の現われる位置 (CH_2CH_3 とのカップリング) を示している。したがって、A において見いだされる hfs は DMPD^{++} によるもの

Fig. 7 Reflectance spectra of the polymer samples to which PD was added

PD^{++} curve is the transmittance spectrum of PD^{++} in reference (9), transformed to a wavelength-linear form

- 13) M. T. Melchior, A. H. Maki, *J. Chem. Phys.*, **34**, 471(1961).
 14) L. H. Piette, P. Ludwig, R. N. Adams, *Anal. Chem.*, **34**, 916(1962).

- 15) T. Yao, S. Musha, M. Munemori, *Chem. Lett.*, 1974, 939.

ではない。シミュレーションによる ESR スペクトル (C) は線幅を 0.120 mT とし、結合定数は Yao らにしたがって¹⁵⁾ベンゼン核のプロトンに対して 0.167 (NMe₂ 側), 0.111 (NH₂ 側), N 原子核に対して 0.453 (NH₂), 0.719 (NMe₂), NH₂ のプロトンに対して 0.469, CH₃ のプロトンに対して 0.739 mT を仮定して計算したものである。

図 7 には図 5 の ESR 吸収を与えたポリマーの拡散反射スペクトル (Polymer と示す), ポリマー作成時に加えたシリカゲルを回収したもの (SiG-Polymer) の拡散反射スペクトルおよび, Nakayama, Suzuki¹⁶⁾ による PD^{•+} の透過スペクトルを示す。これらのスペクトルの比較から, PD^{•+} がこのポリマーの中に生成しているとは考えられない。図 8 は 6 の ESR 吸収を与えたポリマーの拡散反射スペクトル (Polymer と示す) およびポリマー作成時に加えたシリカゲルを回収したもの (SiG-Polymer) の拡散反射スペクトルである。Nakayama, Suzuki¹⁶⁾ による DMPD^{•+} の透過スペクトルも図中に示してある。これらのスペクトルの比較からも, DMPD^{•+} がここに得られたポリマー中に生成しているとは思われない。

TMPD が安定なカチオンを生ずるのに対して, TCNQ (テトラシアノキノジメタン) は安定なアニオンを生ずるアクセプター分子として知られている。そこで TCNQ を加えて Ti(OBuⁿ)₄ を重合したポリマーの作成を試みた。生成したポリマーの光照射で TCNQ アニオンラジカルが生ずることを期待し, 重合生成物を CCl₄ で洗浄したものについて ESR 吸収を測定してみると, 光によって強くなり, 光を消すと弱くなる。その結果を図 9 に示す。A は暗所に保存したものを光をあてずに ESR 吸収を測定したもので, B は可視光を 40 分間あてたのちに光を照射しながら測定したものである。スペクトルは幅広い成分と hfs を有する二つの成分を含み, hfs を有する成分のみが光によって強くなったことが見いだされる。TCNQ^{•-} は生成していないと判定される結

Fig. 8 Reflectance spectra of the polymer samples to which DMPD was added

DMPD^{•+} curve is the transmittance spectrum of DMPD^{•+} in reference (9), transformed to a wavelength-linear form

果である。

4 考 察

この研究では Ti(OBuⁿ)₄ の重合開始剤としてシリカゲル粉末を添加しており, 重合反応を維持するために可視光照射を行なっている。このような条件下で作成した重合物がもっとも光に対する応答性がよいことが見いだされている²⁾。また, 重合反応の形式や重合物の構造については部分加水分解型の反応生成物についてはすでに論じられている²¹⁻²³⁾。しかし, 有機溶媒中でラジカル重合でポリマーをつくったのは上田らが最初であり, このようにして得られたポリマーは非晶質で, 化学組成は TiO₂ に近く, 多

Fig. 9 ESR Spectrum obtained when the polymer of Ti(OBuⁿ)₄ containing 1 mol% of TCNQ was illuminated

A was obtained after keeping the sample in darkness

B was obtained after 40 min illumination of the sample with visible light
Illumination was continued during the measurement

くの $-\text{Ti}(=\text{O})-\text{O}-$ 単位からなり、かつアルキル基が少量残っているような重合物が得られることが知られている²⁾。しかしながら、この物質中に存在する分子の電子状態に関する知見とか、光励起により生じた電子の挙動の詳細な点については未知である。

TMPD を添加しない $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ のポリマーでは、光によって $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ グループの hfs を有する ESR 吸収が新規に出現した²⁾。そのスペクトルは図9の hfs を有する成分と同じものである。この場合には、

のような、遊離基の励起が起こりポリマー鎖の立体配座の変化が生ずるために $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ による hfs が観測されるようになるものと考えられる。しかしながら、TMPD を取り込んだポリマーでは、

のように光によって準安定な分極化が起こり TMPD^{++} が生成するものであろう。TCNQ を加えた場合 $\text{TCNQ}^{\cdot-}$ は生成しない。その理由としてはこのチタン酸ポリマーの電気陰性度が大きいことが挙げられる。 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ に Mn^{2+} を添加した場合には可視光により Mn^{2+} の ESR 吸収スペクトル強度の減少が観察された²⁾。その場合には、

が起こって Mn^{2+} の ESR 吸収が弱くなったものと考えられる。この現象も、光励起によって Mn^{2+} からチタン酸ポリマーへの電子移動で説明できる。

以上の結果を要約すると、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ を重合するさいに、少量の $\text{TMPD}\cdot 2\text{HCl}$ を加えておくことによって、TMPD が結合した $-\text{Ti}(=\text{O})-\text{O}-$ 型のポリマーを生じ、光によって生じた正電荷がこのポリマーに捕捉されること、すなわち、このポリマーの可視光励起により $(\text{TMPD}^+-\text{ポリマー}:\ominus)$ を生成することが見いだされた。光を切って放置すればもとの (TMPD-ポリマー) にもどる。このことから、TMPD を無機ポリマー中に添加したものは正電荷が TMPD 部分に安定にトラップされるために光-電子の変換素子としてより効率的に働くことが期待できる。

$\text{TMPD}^{++}/\text{シリカゲル}$ 系も TMPD をシリカゲルに吸着させると生成し、ESR 吸収は TMPD^{++} の THF 溶液により近いものを与える。この $\text{TMPD}^{++}/\text{シリカゲル}$ 系の ESR 吸収スペクトルはスペクトルが共鳴中心に対して非対称なこと、可視光をあてると若干強度が強くなることなど、TMPD/チタン酸ポリマー/シリカゲル系と似た性質ももっているが、スペクトルの形がかなり異なることから、本研究の対象とは一応別のものと見なして、別途に論ずべきものとする。本報で光イオン化の機構の考察にさいしてシリカゲルを除外して議論をしているが、それはこの $\text{TMPD}^{++}/\text{シリカゲル}$ 系は別のものという判断にもとづいている。

PD の場合には、吸収スペクトル (図7) からは PD^{++} の存在は確認されないが、光励起 ESR が図5のように見いだされる。図5のスペクトルBには若干の hfs のようなものが見いだされるが、これを PD^{++} の ESR¹⁸⁾¹⁴⁾ と比較した場合、中心より高磁場側はまったく一致しない。低磁場側についてはシミュレーションスペクトル (図5C) と比較してみると、やはり PD^{++} が存在すると結論するのは無理なようである。PD の場合にはカチオンの反応性が大きいので、安定な常磁性種としてトラップされにくいので、 PD^{++} を生成させながら観察しないと測定されないのではないと思われる。したがって、図5-Bのスペクトルの実態については明言するのがむずかしいようである。

DMPD の場合にも、吸収スペクトル (図8) からは、 DMPD^{++} の存在を確認することはできない。光励起 ESR 吸収は、図6のように見いだされるが、図6Bの hfs は CH_2CH_3 基との相互作用によるもので、それを除くと hfs から DMPD^{++} の存在を確認することはできない。しかし、電解酸化法で DMPD^{++} を測定した Yao らの報告¹⁵⁾によると、DMPD 分子の対称性が低いため、6種類もの異なる結合定数が存在する。したがって得られるであろう DMPD^{++} の ESR 吸収は非常に多くの hf 線に分裂し (1701 本)、線幅として 0.12 mT 程度があるとなめらかな曲線になってしまう可能性がある。図6Cでは細かい hfs が認められるが、実測した場合には、この構造はつぶれてしまうであろう。線幅だけを見るとBとCはよく似ているといえることができる。したがって、 DMPD^{++} が一部生成していると考えられる。

Light-Induced Reversible Ionization of *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamine in an Inorganic Polymer of Butyl Titanate

Hisashi UEDA* and Masahiro KAISE

National Chemical Laboratory for Industry Tsukuba Research Center ;
Tsukuba-shi 305 Japan

As reported previously, a polymerized butyl titanate (BT) in an organic solvent such as tetrahydrofuran yields a material which can be excited by visible light to give a characteristic ESR absorption. In the present work, addition of *p*-phenylenediamine (PD), *N,N*-dimethyl-*p*-phenylenediamine (DMPD), or *N,N,N',N'*-tetramethyl-*p*-phenylenediamine (TMPD) has been tried to get composite BT polymers. The TMPD-added BT polymer gives an ESR absorption under the illumination with visible light. The peak positions of this ESR absorption spectrum coincide well with those of the simulated ESR spectrum of TMPD^{++} under the

assumption of a free motion of the cation, but a difference is seen with regard to the line width and relative peak intensity. Probably this is because the $\text{TMPD}^{+\cdot}$ trapped in the polymer does not have such freedom of motion. The formation/decay of this TMPD radical cation is reversible. These results show that the positive charge in BT polymer generated by visible light is trapped by TMPD molecule which is coordinated to one of the Ti atoms to form $\text{TMPD}^{+\cdot}$. Therefore, the counter charge, e^- , will be more stabilized in this polymer than in a neat BT polymer. The present material could be used as a light-to-electric energy conversion device.