

# 第十回 若狭研 研究会(冬)



2008年 1月12日(土)  
於: ウェルサンピア沼津

## 参加者

坂口 喜生(理研)  
山田 和洋(東京工芸大学)

高森 裕也(若狭研OB)

若狭 雅信(若狭研)  
浜崎 亜富(若狭研)  
神戸 正雄(若狭研)  
小林 佑輔(若狭研)  
前山 智明(若狭研)  
田中 深雪(若狭研)  
早瀬 裕子(若狭研)  
矢後 友暁(若狭研)

表紙: 若狭研 新実験室(2007年12月より)

## 発表プログラム

1. 14族元素中心アニオンの電解生成とその反応  
山田 和洋 (東京工芸大学)
2. 磁性イオン液体 [bmim]FeCl<sub>4</sub> の合成・精製及び各種測定  
田中 深雪(若狭研)
3. 高粘性アルコール溶媒中での磁場およびマイクロ波による光反応制御  
早瀬 裕子(若狭研)
4. 光触媒反応の磁場効果  
小林 佑輔(若狭研)
5. メソポーラスシリカMCM-41 細孔内での光化学反応に対する磁場効果  
前山 智明(若狭研)
6. 光Fries 転移反応に対する磁場効果  
神戸 正雄(若狭研)
7. ラジカル対での $\delta g$ による二つの緩和機構  
矢後 友暁(若狭研)
8. 30 T 強磁場を用いた化学反応の磁場効果の機構解明とその応用  
浜崎 亜富(若狭研)

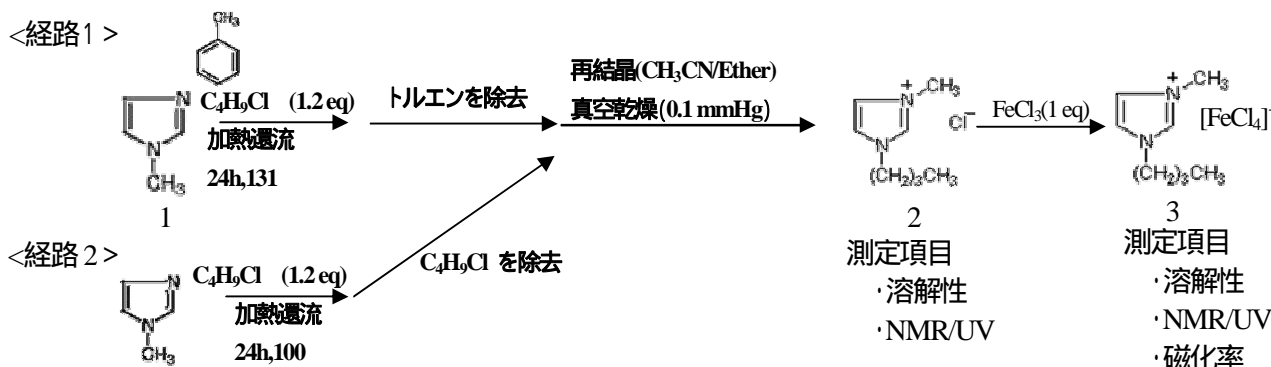
裏表紙:新実験室の設計図

磁性イオン液体 [bmim]FeCl<sub>4</sub> の合成・精製及び各種測定

【序】磁性イオン液体とは磁性を帯びたイオン液体である。この物質は2004年に発見されたばかりであり、基礎研究が始められてはいるがその構造や特性などについての確固とした知見はまだ得られていない。

均一系溶媒やミセル溶液、細孔中を反応環境場とした光化学反応に対する磁場効果は、反応環境場の構造や特性に依存することが実験的・理論的に確認されてきている。そこで、反応環境場に磁性イオン液体を用いて、通常の液体中における光化学反応との比較・検討を行うことにより磁性イオン液体の構造・特性や磁性の由来についての知見が得られることが示唆される。

本研究は、光化学反応に対する磁場効果を用いて磁性イオン液体の構造・性質、磁性の由来の解明を最終目的とし、その準備として磁性イオン液体の合成・精製およびUV測定・NMR測定・磁化率測定を行った。

【[bmim]FeCl<sub>4</sub>の合成・精製】図1 [bmim]Cl , [bmim]FeCl<sub>4</sub>の合成

## 【結果・考察】

## 1) 溶解性

化合物 2 ([bmim]Cl) 及び 3 ([bmim]FeCl<sub>4</sub>) の有機溶媒に対する溶解性を表1に示す。両化合物とも極性の高い溶媒には溶解するが、極性の低い溶媒には溶解しない。

得られた結果から

- ・ 極性の高い溶媒中では溶媒分子と各化合物のアニオン及びカチオン間に静電的な相互作用が働く結果、化合物は溶解する
- ・ 極性の低い溶媒中では、溶媒分子と化合物間に静電的な相互作用が働かず溶解しない
- ・ 溶媒の双極子モーメントが1~2の領域の有機溶媒中では、溶媒分子 - 化合物間、化合物間、溶媒分子間の相互作用が比較し得る領域にあるため、試料によって溶解性に違いが現れたのかもしれない

と考えている。

2) <sup>1</sup>H-NMR(スペクトルデータはスライドに掲載する)

化合物2の<sup>1</sup>H-NMR測定により、得られた化合物は[bmim]Clであり、不純物として再結晶の際に用いたアセトニトリルが含まれていたと考えられる。不純物のアセトニトリルは試料の真空乾燥を行っても完全には除去しきれなかった。

また、化合物3の<sup>1</sup>H-NMR測定ではスペクトルの線幅の広がり激しかった。これは、化合物3中には常磁性である鉄が含まれていたことが原因であると考えられる。よって、<sup>1</sup>H-NMRによる化合物3の同定は不可能であると考えている。

表1. [bmim]Cl 及び[bmim]FeCl<sub>4</sub> の溶解性

溶媒種	溶媒		
	極性 <sup>1)</sup>	溶解性	
		[bmim]Cl	[bmim]FeCl <sub>4</sub>
ベンゼン	0	×	×
トルエン	0.31	×	×
ジエチルエーテル	1.15	×	×
クロロホルム	1.15		×
THF	1.75	×	
水	1.82		×
アセトン	2.69		
アセトフェノン	2.95		
アセトニトリル	3.53		

1) 溶媒の双極子モーメント (Debye units)

2) 混合体積比により異なる

溶解, ×溶解せず

### 3) UV・磁化率

化合物3の磁化率測定結果を図3に、UV測定結果を図4に記す。参考として[1]で報告されている[bmim]FeCl<sub>4</sub>の可視紫外吸収スペクトルを図5に記す。なお、[bmim]FeCl<sub>4</sub>の可視紫外吸収スペクトルはFeCl<sub>4</sub>によるものと考えられている[2,3]。

スペクトルの結果から、合成により得られた化合物3は[bmim]FeCl<sub>4</sub>であると考えられる。合成した[bmim]FeCl<sub>4</sub>は450nm以下の領域では吸収が強すぎるため測定不可能であった。また、希釈した[bmim]FeCl<sub>4</sub>は450nm以上の領域に吸収が確認されなかった。短波長領域(450nm以下)の結果によると得られた[bmim]FeCl<sub>4</sub>中のFeCl<sub>4</sub>含有率はいずれの試料も同一であると考えられるが、長波長領域(450nm以上)の結果によるとFeCl<sub>4</sub>含有率はいずれの試料も同一とは考えられない。なお、洗浄前後において[bmim]FeCl<sub>4</sub>の吸収強度に差があることから長波長領域におけるスペクトルは試料中のFeCl<sub>4</sub>含有率を示すと考えられる。

スペクトルと磁化率の結果から、FeCl<sub>4</sub>の吸収が強いサンプルほど磁化率が小さな値を示していた。試料中のFeCl<sub>4</sub>含有率と磁化率の相関関係、短波長領域・長波長領域におけるスペクトルの相関関係については考察中である。

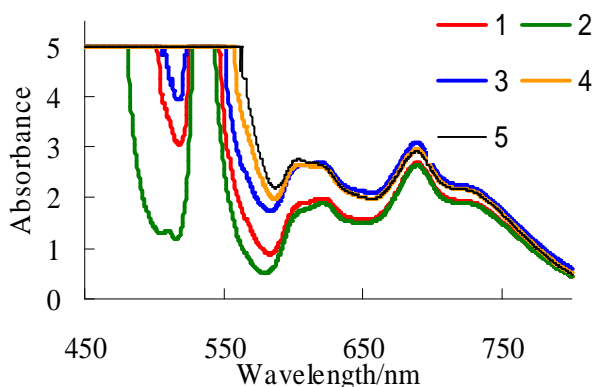


図4.1 合成[bmim]FeCl<sub>4</sub>の可視紫外吸収スペクトルの比較

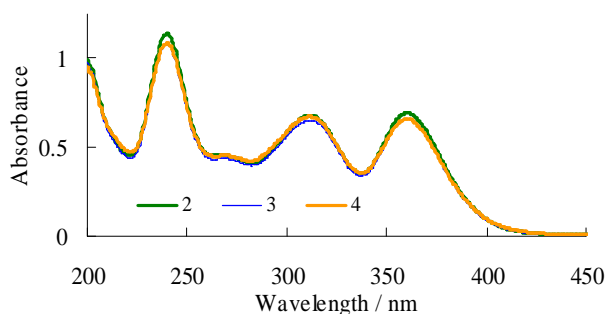
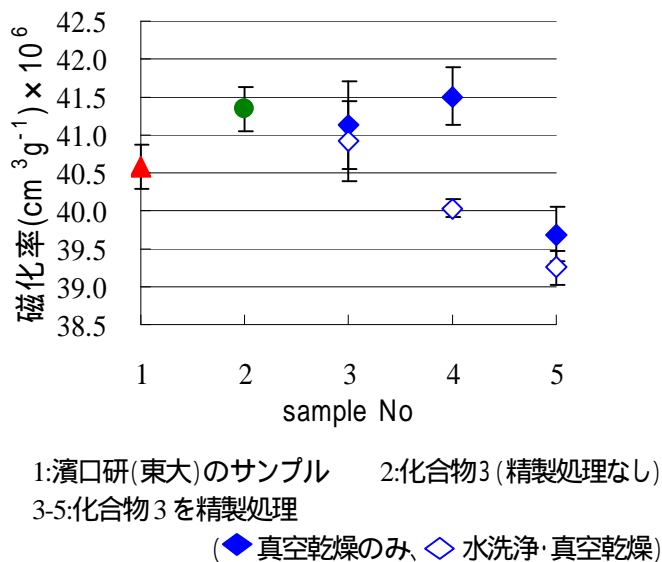


図4.3 希釈[bmim]FeCl<sub>4</sub>の可視紫外吸収スペクトル  
溶媒 )アセトニトリル, 40000倍希釈



1:濱口研(東大)のサンプル 2:化合物3(精製処理なし)  
3-5:化合物3を精製処理  
(◆真空乾燥のみ、◇水洗浄・真空乾燥)  
図3 磁化率測定

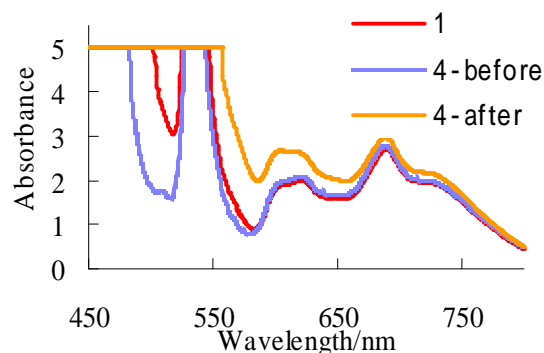


図4.2 水洗浄後の合成[bmim]FeCl<sub>4</sub>の紫外可視吸収スペクトル

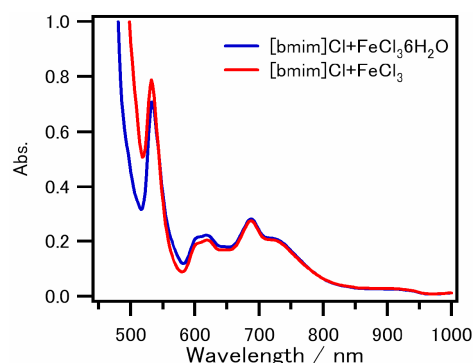


図5 [bmim]FeCl<sub>4</sub>の紫外可視吸収スペクトル

#### [Reference]

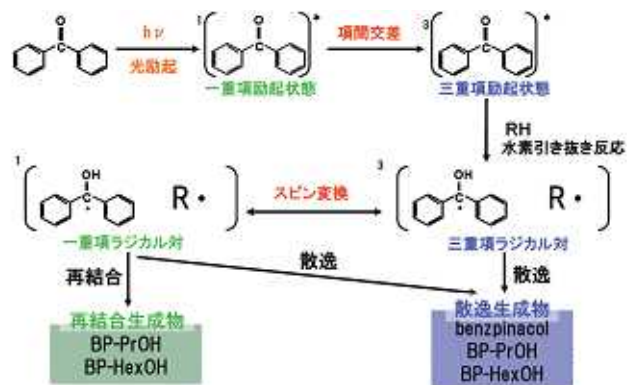
- 1) Satoshi Hayashi and Hiro-o Hamaguchi, *Chem.Lett.*, **33**(2004)1590
- 2) H.L.Friedman, *J.Am.Chem.Soc.*, **74**(1952)5
- 3) David.E.Metzler and Rollie J.Myers, *J.Am.Chem.Soc.*, **72**(1949)3776

# 高粘性アルコール溶媒中での磁場およびマイクロ波による光反応制御

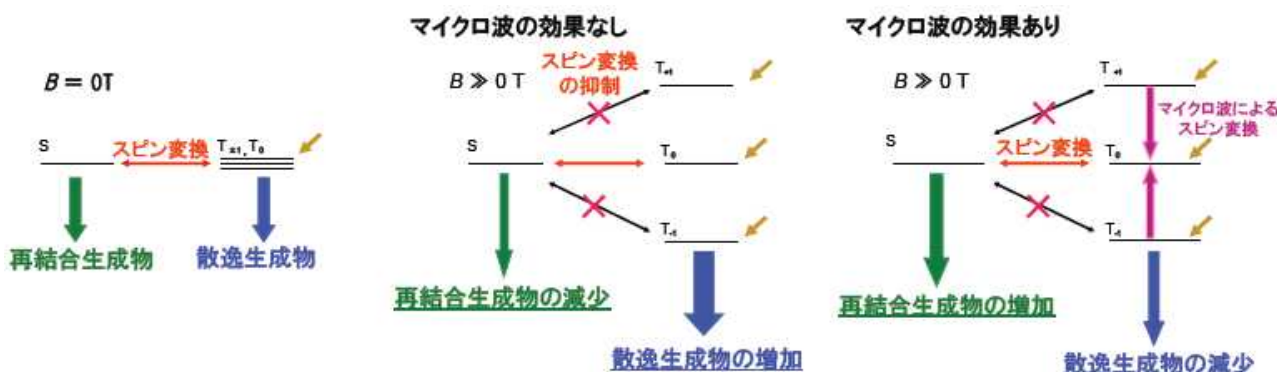
早瀬谷子

## 【緒言】

ラジカル対を経由する反応でラジカル対の拡散が抑制される時、外部磁場の印加により生成物の収量に変化が生じる。これはラジカル対機構による磁場効果で説明される。また、三重項ラジカル対からの反応では、ゼーマン分裂に相当するエネルギーのマイクロ波を照射することで、三重項状態間でのスピン変換を選択的に制御することが出来る。本研究では、高粘性溶媒中でのベンゾフェンの光反応に対して磁場およびマイクロ波の効果を用い、生成物の収量の変化を検討した。



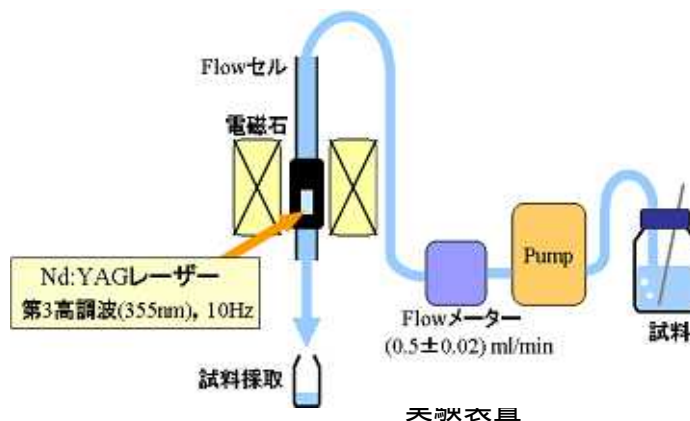
ベンゾフェンの光反応機構



ラジカル対への磁場とマイクロ波の効果

## 【実験】

ベンゾフェンを、2-プロパノール(2.04 cP)とシクロヘキサノール(41.07 cP)を混合し、粘度を調製した混合溶媒(25.7 cP)に溶解し、溶存酸素の影響を無くすためにアルゴン置換した後、Nd:YAGレーザー(第三高調波:355nm)を用いて光を照射した。光反応後、反応溶液に内部標準としてピフェニルを加え、高速液体クロマトグラフィー(逆相系、移動相:アセトニトリル/水)によって定量した。



### 【結果と考察】

光照射により、ベンズピナコール、ベンゾフェノンケチルラジカルと 2-ヒドロキシプロピルラジカルとのカップリング生成物 (BPH-PrOH)、ヒドロキシシクロヘキシルラジカルとのカップリング生成物 (BPH-HexOH) が生成した。

図 1 に、各生成物のゼロ磁場に対する 0.35 T での相対収量 ( $R(0.35\text{ T})$ ) を示した。散逸生成物であるベンゾピナコールの相対収量が磁場の印加により増加し、再結合生成物 (BPH-PrOH, BPH-HexOH) の相対収量が減少している。これは、溶媒の粘性が増加したことによりラジカル対の散逸速度が遅くなり、それによって生成物の収量に磁場効果が現れたためであると解釈できる。

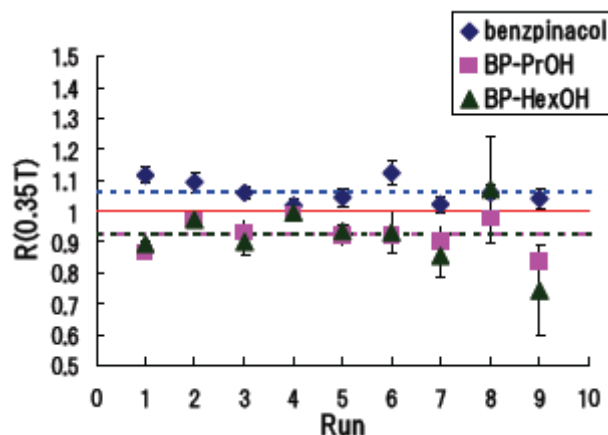


図 1 磁場効果測定結果

図 2 に、光反応中に一定のマイクロ波と磁場を作用させたときの、マイクロ波印加による生成物の相対収量 ( $R(\text{Microwave})$ ) を示した。選択的なマイクロ波と磁場を適用させたことで、磁場のみを印加したときに比べて散逸生成物であるベンゾピナコールの相対収量が減少し、再結合生成物の相対収量が増加している。これは、マイクロ波によってスピン変換が促進された結果であると考えることが出来、マイクロ波を作用させることで生成物の収量を制御することができることが確認された。

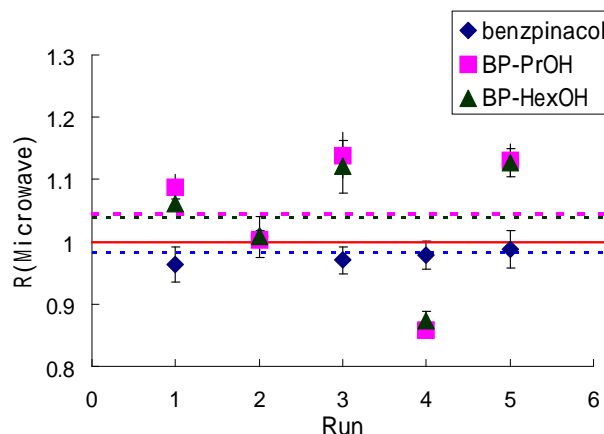


図 2 マイクロ波効果測定結果

### 【今後の予定】

- ・ 実験データにバラつきが大きいので、実験を重ねてデータを正確にしていく。
- ・ また、核スピンを持っている  $^{13}\text{C}$  を含む化合物は、 $^{12}\text{C}$  のみの化合物とはゼーマン分裂のエネルギー差に違いがある。これを利用し、より選択的な磁場とマイクロ波を作用させることで、 $^{13}\text{C}$  を含む化合物のみを特定の生成物に選択的に濃縮する。



### 光触媒反応の磁場効果

埼玉大学大学院 理工学研究科 博士前期課程2年 小林佑輔

【序論】酸化チタン光触媒は、環境浄化等に有効な素材として多くの研究がなされている。酸化チタン光触媒の反応は、バンドギャップエネルギー以上の光励起により、価電子帯に電子が、伝導帯に正孔が生成することから始まる。この光触媒反応は、ラジカルイオン対が生成する電子移動反応と類似しているので、磁場の影響を受けると考えられる。しかし光触媒反応に対する磁場効果の研究は非常に少なく、詳細な解明には至っていない。本研究では酸化チタン薄膜、酸化チタン粒子を用いて、メチレンブルーの光触媒分解反応に対する磁場効果を検討した。



#### 酸化チタン薄膜による MB の光触媒分解反応の磁場効果

酸化チタン薄膜を用いて、メチレンブルー（MB）水溶液の光触媒分解反応に対する磁場効果を検討した。光照射前後の紫外可視吸収スペクトルを測定し、MB の分解量を評価した。0 T で 60 分間の光照射を行うと MB は約 32 % 分解した。1.5 T の磁場印加により、MB の光触媒分解が約 5 % 促進したことが分かった。また、ESI-MS 測定により、分解生成物として Azure B、Azure A の生成を確認した。

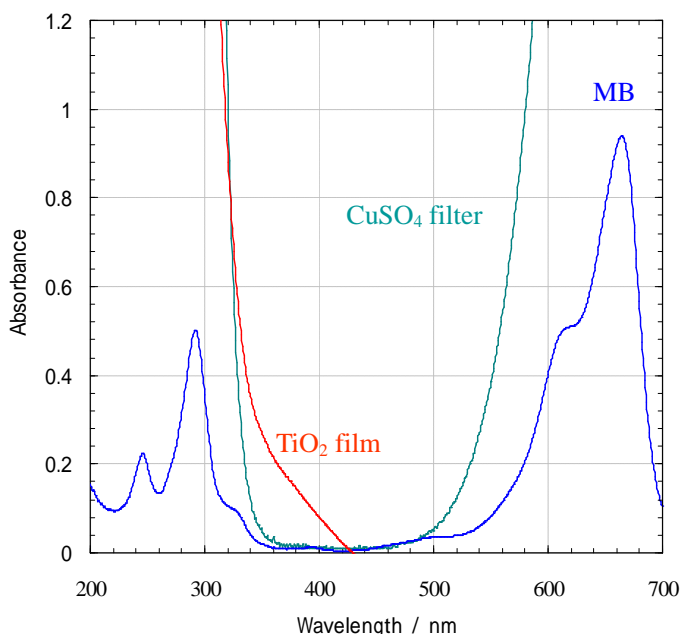


Fig.1 UV-Vis スペクトル

Run	Y (B) / %		
	B = 0 T	B = 1.5 T	R (1.5 T)
1	33.15	34.61	1.044
2	31.95	34.22	1.071
3	31.47	33.81	1.074
4	35.73	37.75	1.057
5	33.51	34.66	1.034
6	32.13	33.69	1.049
7	31.63	33.04	1.045
8	31.19	32.94	1.056
9	30.29	30.75	1.015
10	28.28	29.99	1.060
11	27.38	28.65	1.046
Average			1.050
Standard Deviation			0.017

#### 酸化チタン粒子による MB の光触媒分解反応の磁場効果

酸化チタン粒子の合成手順を示す。1 mL の TTIP ( titanium tetraisopropoxide ) と 20 mL の 2-PrOH の混合溶媒を、HNO<sub>3</sub> によって pH1.5 に調整した超純水溶液に 50 分かけて滴下し、攪拌しながら 10-12 時間放置した。その後、真空蒸留 ( ウォーターバス 35-40 ) により乾燥させた<sup>(1)</sup>。

先と同様に石英セル中に 3 mL の MB 水溶液 ( $1.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ) と酸化チタン粒子 (0.4 g/L) を入れて、硫酸銅水溶液の溶液フィルターを通して光照射を行った。ばらつきを抑制するために pH を調製 (pH1.5) して測定を行った。10 分の光照射により MB は約 34% 分解した。Fig.2 に測定結果を示す。

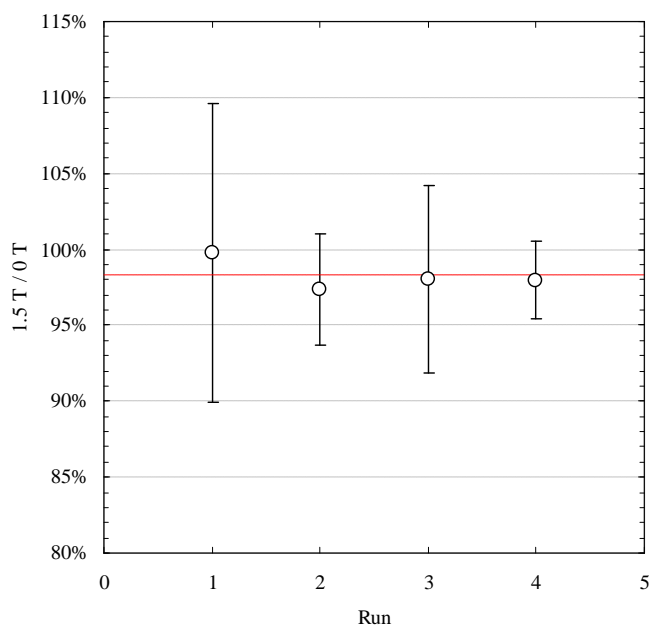


Fig.2 酸化チタン粒子による光触媒反応の磁場効果

酸化チタン粒子を用いた MB の光触媒分解反応において、明確な磁場効果を観測することはできなかった。磁場効果が観測されなかった理由として、酸化チタン薄膜とコロイドの違い、すなわち粒子の存在している状態が異なっていることや、薄膜とコロイドでの反応性、または分解反応が異なっていることなどが考えられる。

Fig.3、Fig.4 に Ar 脱気した H<sub>2</sub>O 中における酸化チタン薄膜、酸化チタンコロイド (3 g/L) への光照射による UV スペクトルの変化を示す。酸化チタン薄膜では、光照射によって捕捉電子 (Ti<sup>3+</sup>) と思われる吸収の増加が観測された。一方、酸化チタンコロイドへの光照射では、吸収の増加は観測されなかった。磁場効果に関しては、この捕捉電子が蓄積するかどうかという違い (再結合、表面や内部のサイトなどの違い) が重要なかもしれない。

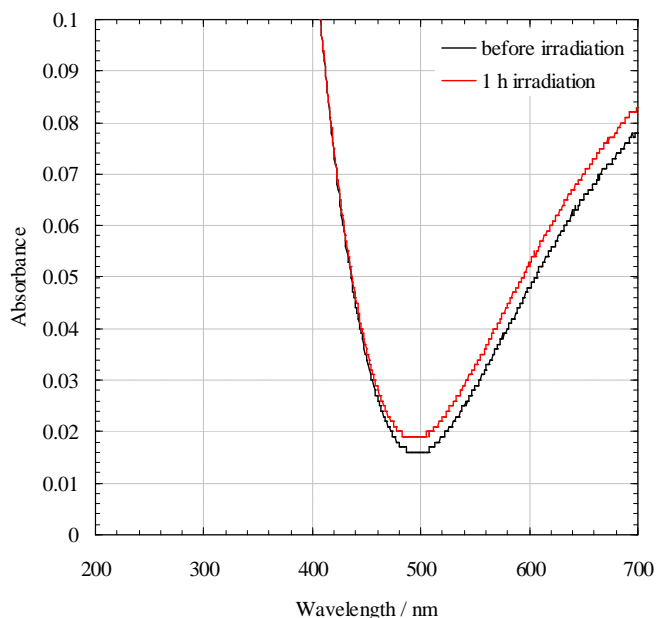


Fig.3 酸化チタン薄膜への光照射

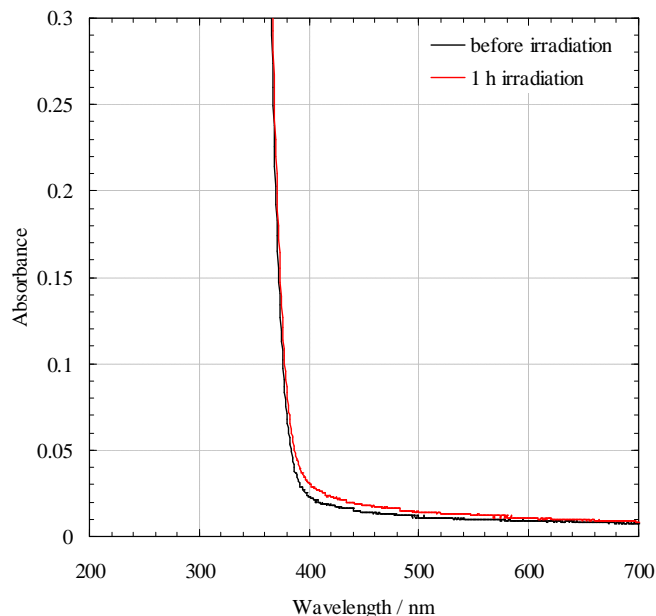


Fig.4 酸化チタンコロイドへの光照射

【今後】

- 須田さんの酸化チタン粒子を用いて磁場効果の測定
- 酸化チタン粒子による MB の光触媒分解生成物の分析
- 磁場効果のメカニズムについての考察

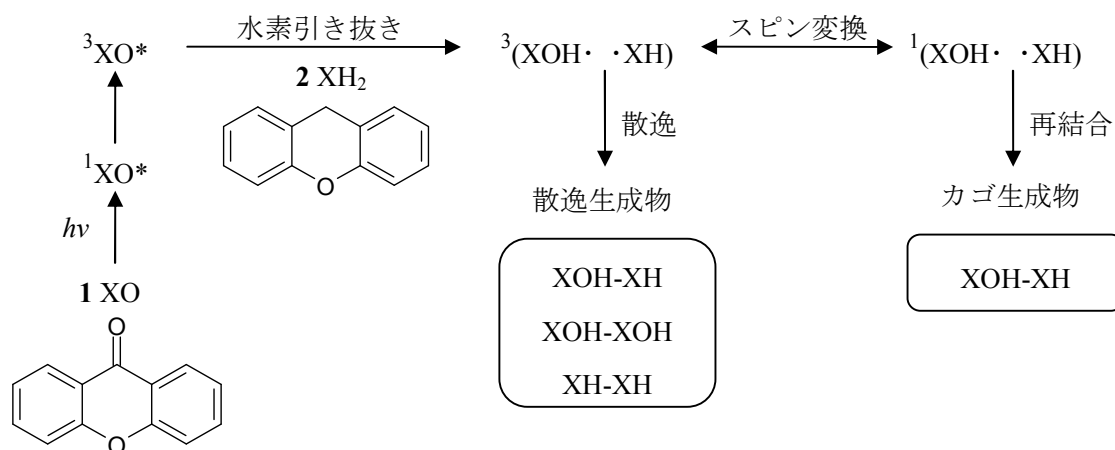
## メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内での光化学反応に対する磁場効果

理工学研究科 博士前期課程 2年 前山 智明

【序】MCM-41 とは蜂の巣状に規則正しく配列し、大きさが均一な細孔を有すシリカ（メソポーラスシリカ）の一種である。その特異な構造に興味を持たれ、触媒や吸着剤などとして種々の研究が行なわれている。本研究では MCM-41 細孔を、光化学反応の中間体であるラジカル対の拡散を抑制する“かご”として用いて、光化学反応に対する磁場効果を検討した。“かご効果”により、ラジカル対はスピン変換に要する数マイクロ秒程度の間、近傍に留まることが可能になる。かごとして一般的には界面活性剤のミセルが用いられているが、そのかご効果の大きさは不均一である。これに対して MCM-41 細孔はナノメートルオーダーで均一なため、均一なかごとしての働きが期待される。よって、磁場効果の研究に適したナノスケールの反応容器ということができる。本研究では、その特異かつ均一の細孔を反応場として、光化学反応に対する磁場効果を検討した。

【実験】MCM-41（細孔径 2.7 nm および 1.7 nm）を充填したガラスカラム（内径 3 mm）を定常磁場中（0-4 T）に設置し、これに HPLC ポンプを用いてキサントン（XO, 1 mM）およびキサントレン（XH<sub>2</sub>, 3 mM）の 2-プロパノール溶液を流しながら、定常光（高圧キセノンランプ）を照射した。反応生成物は内部標準法を用いて HPLC（水/アセトニトリル）で定量した。

【結果と考察】本研究で用いた XO と XH<sub>2</sub> の光化学反応は励起カルボニル基による水素引き抜き反応であり、概略を図 1 に示す。光照射により生成した励起一重項 XO (<sup>1</sup>XO\*) は、速やかに項間交差して励起三重項 XO (<sup>3</sup>XO\*) となる。<sup>3</sup>XO\* は XH<sub>2</sub> から水素を引き抜いて三重項ラジカル対 (<sup>3</sup>RP) を生成し、スピン変換により <sup>1</sup>RP となると再結合して、かご生成物 (XOH-XH) を与える。一方、スピン変換よりも速く散逸すると、散逸ラジカルを経て散逸生成物 (XO と XH<sub>2</sub> のカップリング生成物 XOH-XH, および XO, XH<sub>2</sub> それぞれの二量体 XOH-XOH, XH-XH) が生成する。なお、<sup>3</sup>XO\* による水素引き抜きは溶媒である 2-プロパノールからも可能であり、同様の過程を経て XOH-R'OH（かご生成物）などが生成する。

図 1 XO による XH<sub>2</sub> からの水素引き抜き反応の概略

これまでに、MCM-41 細孔を用いたこの反応に対する 0.5 T までの磁場効果について、岡寄らが報告している。我々は、電磁石および超伝導磁石を用いてより強い磁場下で、またより小さい細孔を有す MCM-41 を用いて磁場効果を測定した。

図 2 に、細孔径 2.7 nm の MCM-41 (MCM(2.7)と表す) を用いた際の XOH-XOH および XH-XH の磁場効果の磁場依存性 (0-4 T) を示す。1.5 T までの電磁石 (●) での実験では、磁場効果が 0.1 T 程度まで急激に増加し、1 T 程度まで緩やかに増加している。このことから、この磁場効果は緩和機構によるものであるといえる。また、4 T までの磁場依存性 (■) は生成物によって異なっており、XOH-XOH では飽和しているが、XH-XH では減少する傾向が示された。より細孔径の小さい MCM(1.7)を用いた際の磁場依存性を図 3 に示す。MCM(2.7) と比較して磁場効果は増加した。高磁場での挙動 (飽和するか減少傾向になるか) は MCM(2.7) と同様の傾向を示した。磁場効果の大きさの違いはかご効果の大小によると考えられ、生成物による違いは細孔内での挙動が表面との相互作用などにより異なるためと考えられる。

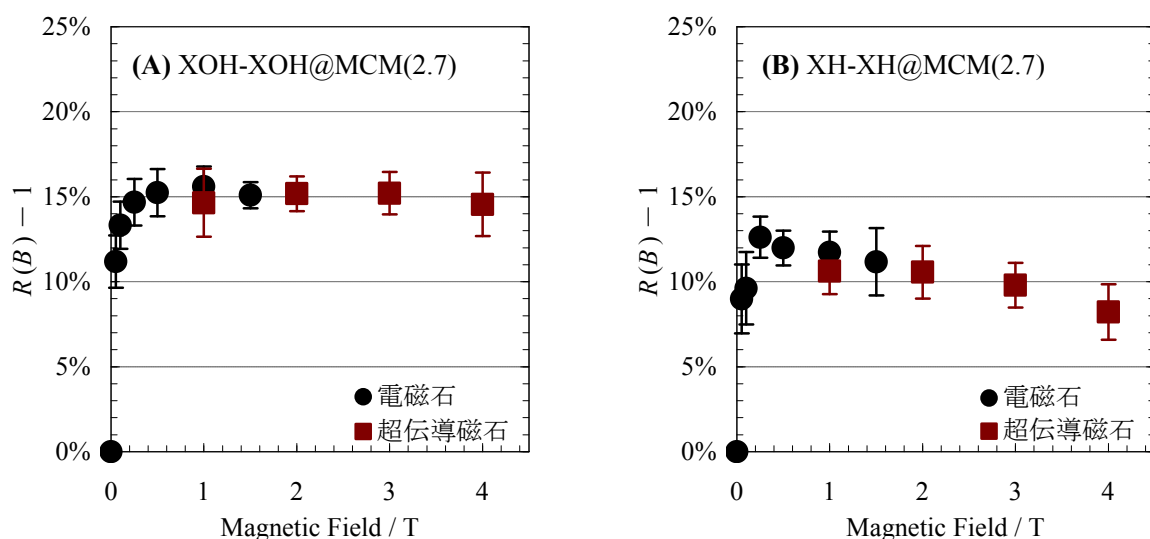


図 2 MCM(2.7) を用いた時の XOH-XOH (A) および XH-XH (B) の磁場効果

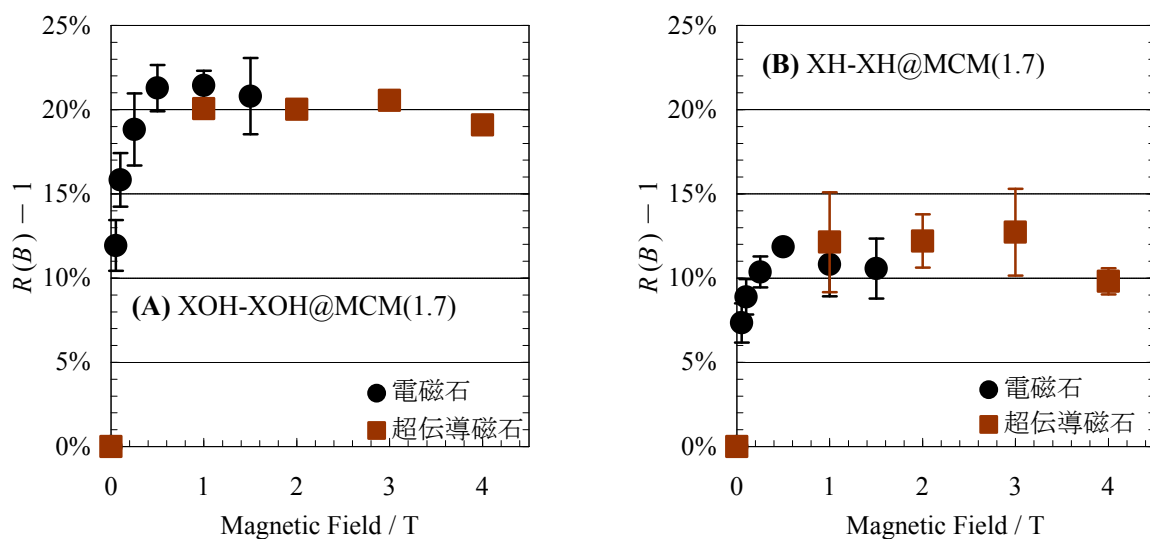


図 3 MCM(1.7) を用いた時の XOH-XOH (A) および XH-XH (B) の磁場効果

## 光 Fries 転移反応に対する磁場効果

Fries 反応はフェニルエステルのヒドロキシケトンへの転移反応である。光 Fries 反応はエステル基の光開裂によりラジカルを生じて反応が進むことが知られている。本反応は高速反応であり、転移の収率は一般に低いとされている。このような高速な系に対する磁場の影響に興味をもち、実験を始めたので現状を報告する。

酢酸 1-ナフチル(NaphAc)は光 Fries 転移により 4-アセチル-1-ナフトール等の生成物を与える(図 1)。NaphAc の光 Fries 転移反応について中垣らは磁気同位体効果および磁場効果を報告している(R. Nakagaki, *et al.*, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3222)。以下、中垣らによる報告の一部を要約する。

### 定常光照射

アセトニトリル中、 $10 \pm 1$  にて 500 W Xe アークランプで光分解。光照射は UV33 バンドパスフィルターを通して行い、コンバージョンは 5%未満となるようにした。また、光強度のふらつきは 1%未満である。生成物の解析は紫外可視吸光光度計および HPLC により行った。試料はアセチル基の炭素が  $^{12}\text{C}$  のもの、 $^{13}\text{C}$  のもの(>90%)を用いた。磁場は電磁石(JEOL MCD-1B)により印加し、残留磁場は 2.4 mT であった。磁場効果は 2-アセチル-1-ナフトールの収率をもとに評価した。

生成物の分布は 2-ナフチル-1-ナフトール : 4-ナフチル-1-ナフトール : 1-ナフトール = 1 : 0.45 : 0.12 であった。

外部磁場効果は  $^{13}\text{C}$  のものについて、 $Y(H=0.64\text{ T})/Y(0) = 1.03 \pm 0.01$  であり、 $^{12}\text{C}$  のものについて  $Y(H=0.64\text{ T})/Y(0) = 1.00 \pm 0.01$  であった。また、内部磁場効果は  $Y(^{13}\text{C})/Y(^{12}\text{C}) = 0.96 \pm 0.02$  であった。

### 磁場効果の機構

ナフチルラジカルおよびアセチルラジカルの  $g$  値は文献から 2.00431 および 2.0005 である。また、文献値から計算される  $B_{1/2}$  はナフチルラジカル( $^{12}\text{C}$ )、ナフチルラジカル( $^{13}\text{C}$ )、およびアセチルラジカルについてそれぞれ、0.75、10.82、1.22 mT である。

これらから計算される項間交差速度は以下となる。

$$k_{\text{isc}}(\Delta g) = 2.14 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ (at } 0.64 \text{ T)}$$

$$k_{\text{isc}}(\text{hfc}, ^{12}\text{C}) = 1.83 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\text{isc}}(\text{hfc}, ^{13}\text{C}) = 1.73 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$$

これらの計算結果から、観測された磁場効果は超微細相互作用機構によるものとしている。(本反応は一重項ラジカル対から始まることが知られている。)

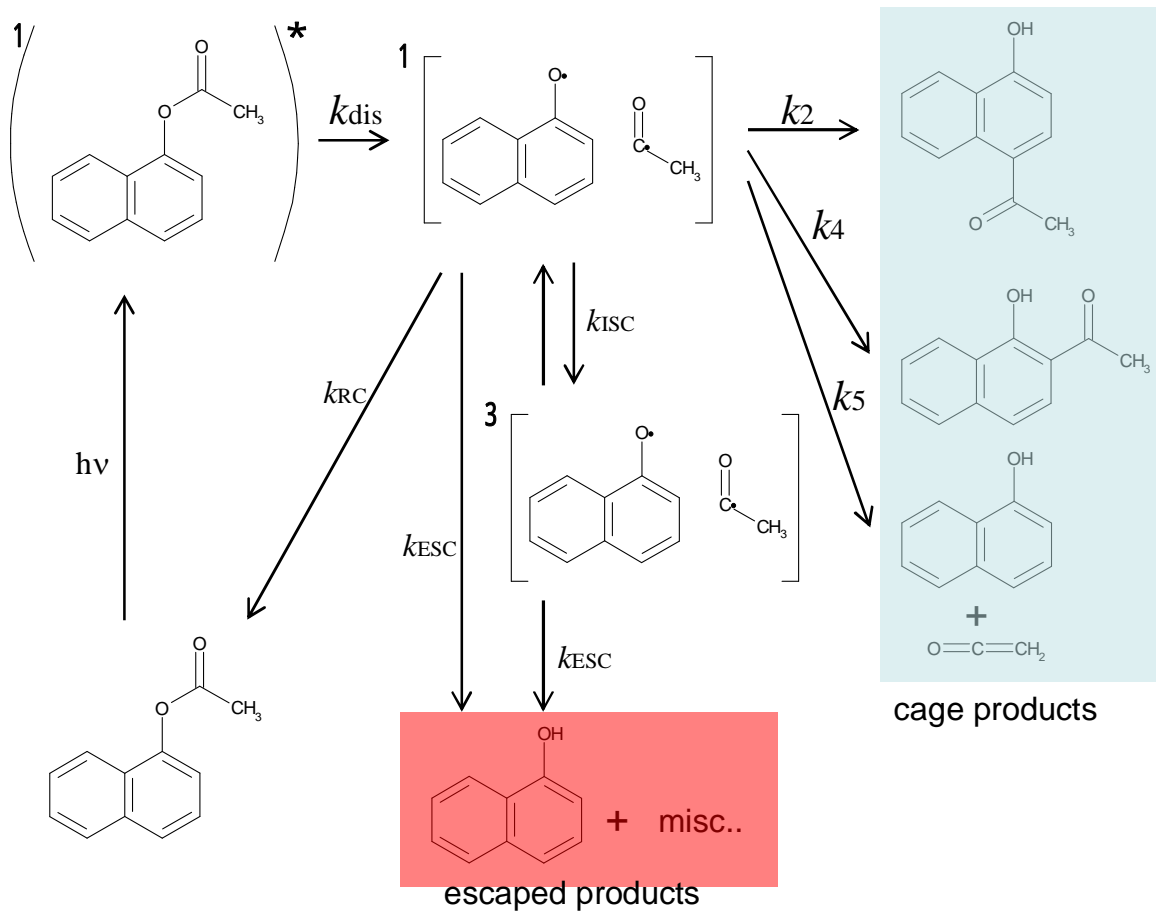


図1 酢酸 1-ナフチルの光 Fries 転移反応

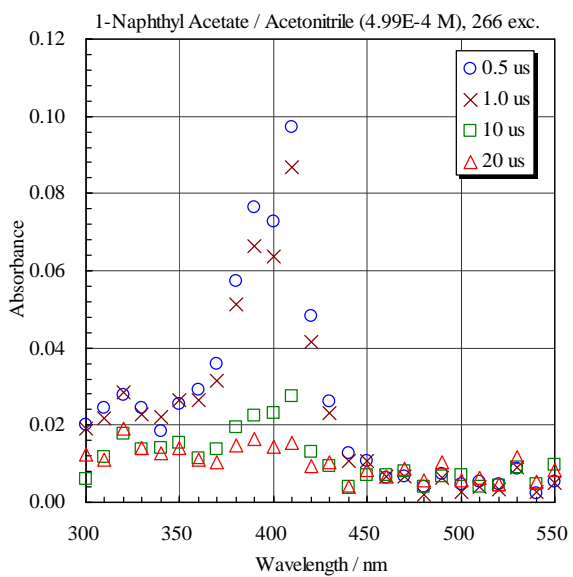


図2 過渡吸収スペクトル (アセトニトリル中、室温)

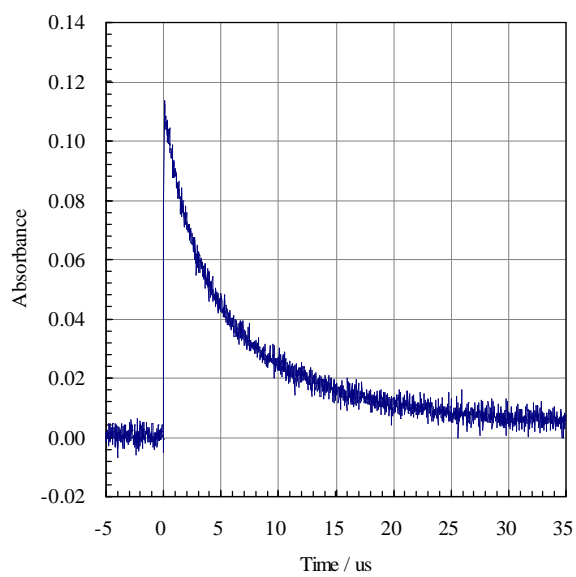


図3 過渡吸収の時間変化 (410 nm, アセトニトリル中)

## 【概要】

溶液中での光化学反応(ラジカル反応)への磁場効果(MFE)は約30年以上に渡り研究が行われ、実験的、及び理論的な解析が進められてきた。MFEは、異なるスピン多重度間の変換過程への量子力学的な磁場の作用として説明される。ラジカルが対になった状態では、図1に示すように、三重項副準位がゼーマン分裂することで、S-T間の混合の具合が変化し、これにより図2のように反応系全体の反応速度が変化して観測される。即ち、磁場での化学反応制御である。

MFEの機構は、主に電子スピン及び核スピンと、外部磁場の相互作用で説明される。具体的には、

超微細相互作用機構(HFCM): 核スピンと電子スピンの相互作用、即ち NMR

などで知られる超微細相互作用(内部磁場)が、外部磁場下で打ち消される。

$\Delta g$  機構( $\Delta gM$ ): 電子スピンの歳差運動( $g$ 値)は磁場の影響を受けるが、ラジカル反応等で電子が二つ存在する時、その差( $\Delta g$ )がスピン多重度間の変換速度に影響を与える。

緩和機構(RM): 超微細相互作用、及び  $\Delta g$  の異方性はスピン緩和の原因となる。これらは共に磁場の影響を受け、それぞれの低磁場でのスピン緩和の抑制と、高磁場での促進の現象がわかっている。

RMはHFCMや $\Delta gM$ と比較して微小なため、従来の10 T程度の磁場では機構の解明には不十分であり、更なる強磁場下で測定が必要であった。そこで、30 T級水冷式パルス電磁石を化学反応測定用に開発し、RMの全体像を解明することを目指し、研究を行った。その結果、実験的、理論的にRMを理解することに成功した。

次に、化学反応のMFEをプローブとして、最近、化学や生物などの基礎研究や、産業などの分野で注目されるイオン液体の分子構造について検討した。イオン液体は従来のアルコール等の分子性液体と異なり、粘性、揮発性、その他様々な特徴的な性質を持つ。さらにその構造に関し、構成するアニオンとカチオンにそれぞれ独立したサイトが存在するドメイン構造(図3)が示唆され[2]、議論が続いている。そこで、強磁場で観測されるRMが分子の拡散における振る舞い等の他の機構にない情報を持つことに注目し、30 Tまでの磁場下でMFE測定を行った。その結果、イオン液体中での分子の挙動は、アルコール等の均一系溶媒とは全く異なることが解り、実験面からドメイン構造を支持する結果を得た。

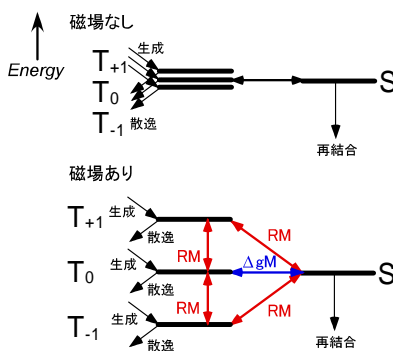


Figure 1, MFE for spin conversion process

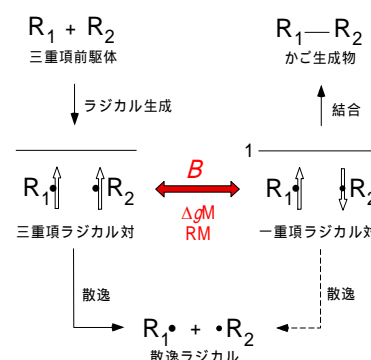


Figure 2, Reaction scheme

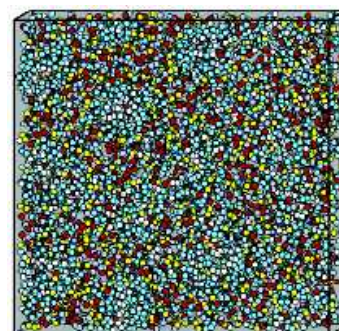


Figure 3, Estimation of an ionic liquid structure by calculation (Red: Anion, Blue: cation) [2]



## 【パルス磁石及び過渡吸収測定装置の構築と、緩和機構の解明】

ラジカル対反応へのMFEでは、二つのラジカル（電子スピン）の  $g$  値の差に起因したスピン変換の速度が磁場で加減速する  $\Delta g$  機構 ( $\Delta gM$ ) がよく知られる。一方、 $g$  値はテンソル量として知られ、硫黄などの重原子ではその異方性によるスピン緩和も無視できない。この効果は緩和機構 (RM) として知られているが、RM は他の MFE と比較して非常に小さく、また、パルス電磁石でのみ発生しうる 10 T を超えた領域での測定は精度的にも困難であるため、 $\Delta g$  機構などと比較して研究は進んでいなかった[1]。そこで、RM を詳細に検討できるよう、30 T 超（常温の磁場発生空間では世界最高クラス）を発生させるパルス電磁石の作成と、それを組み込んだ過渡吸収測定装置を構築し、研究を行った。

### 1. パルス電磁石及び過渡吸収装置の開発

パルス電磁石は、当初、内径  $\phi 25$  で、45 kJ の放電で発生する磁場は 27 T あった。そこで、更なる強磁場発生などを目指し、数種類の新規の水冷式パルス電磁石を設計、製作した。その結果、内径  $\phi 20$  のコイルに 45 kJ 放電で 35 T を安定して発生することが可能となった。これにより低電圧での 30 T 発生が可能となり、冷却時間の短縮による測定頻度（積算回数）の向上を実現した。なお、磁場発生に必要なエネルギーは磁場の二乗に比例して増大するため、30 % 近い磁場の向上は特筆すべき値である。なお、限られた空間（直径 20 mm、直径 180 mm）への光学系設置が可能な様、光学部品をまとめて固定するホルダーを設計し、使用した。更に、パルス磁場発生と測定の同期を正確にとるため、全ての機器の総括制御を LabVIEW（プログラム）により実現した。

### 2. 緩和機構の研究

緩和機構を詳細に観測するため、次の点に注目して反応系を選択した。(1) 重原子を持つ (2) 等価ラジカル対の形成 (3) 三重項増感反応の利用 (4) ラジカル散逸の抑制。その結果、用いた反応は、キサントン ( $X_n$ ) による 4-アミノフェニルジスルフィド (APDS) の三重項増感光分解反応で、等価な4-アミノフェニルチルラジカルが生成する。

この反応で得られた 等価ラジカルの吸収の時間変化を図4に示す。減衰曲線の遅い成分はミセルのケージから散逸したラジカルの収量を示す。28 T での散逸ラジカル収量 ( $R(B) = Y(B)/Y(0)$ ) は 0 T と比較し、約 7 % 減少した。図5には  $R(B)$  の磁場依存性を示す。 $R(B)$  は 低磁場域で磁場の増加と共に増加し、2 T 以降で減少に転じた。その後、10 T でゼロ磁場を下回るが、その効果は更なる磁場印加と共に飽和に向かう。

この結果に対し、従来低磁場領域で用いられてきた理論式[3]を用い、理論的解析を行った。その結果、 $R(B)$ は 0-30 T の全範囲でスピン緩和速度の変化（図6のオレンジ線）を反映した。これらの研究により、強磁場下での RM の挙動について理論的な解釈が可能となった。

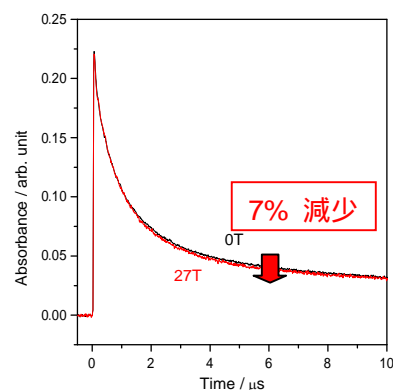


Figure 4, MFE for 4-aminophenyl thiyl radical pair in SDS micellar

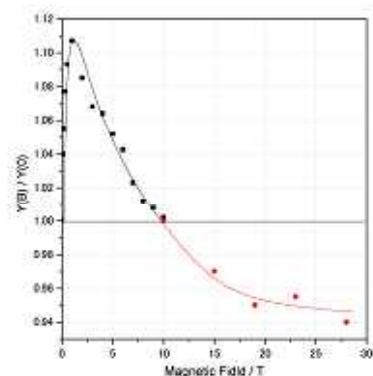


Figure 5, Magnetic field dependence of  $R(B)$

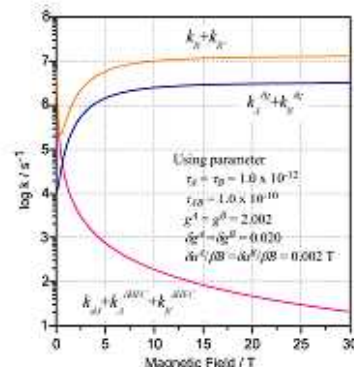


Figure 6, Magnetic field dependence of spin relaxation (cal.)



### 【イオン液体中での化学反応の磁場効果とイオン液体構造】

イオン液体は、従来の分子性液体と全く異なる特徴を持ち、近年注目されている。イオン液体はカチオン部とアニオン部で構成され、カチオンは複数が集合し、その周囲をアニオンが取り巻くような構造をとることが示唆されている [2]。しかしその詳細は未だ明らかではない。そこで、イオン液体中及びアルコール系均一溶媒中で 30 T までの領域で MFE を測定し、その比較によりイオン液体の構造について検討を試みた。

実験では、ベンゾフェノン (BP) のチオフェノール (PhSH) からの水素引き抜き反応で生成する、BP ケチルラジカルとフェニルチイルラジカルの再結合過程への MFE を検討した。本反応は再結合速度が比較的速く、分子の拡散及び再結合の状況が吸収の時間変化や MFE 測定に顕著に現れ、実験に最適と言える。イオン液体は、N,N,N- Trimethyl-N-propyl ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMPA TFSI,  $\eta = 72.6$  cP) 他、粘性の異なる数種類を用いた。また、比較として、2-メチル-1-プロパノール、シクロヘキサノール 1:100 混合溶媒 ( $\eta = 54.8$  cP) を始め、粘性の異なる種々のアルコール系溶媒中でも同様の実験を行った。

MFE 測定の結果、図 7 に示す様に、TMPA TFSI 中では 2 T 程度までの領域で大きな MFE が現れた。これは  $\Delta gM$  で説明可能である。各種イオン液体を用い、更なる高粘性下 ( $\eta < 200$  cP) でも MFE 測定を行ったが、同様の MFE が観測された。また、15 T 以上の強磁場領域において、図 8 に示すように RM で説明される MFE が観測された。

この結果は、粘性により拡散が抑えられ、MFE が効率的に測定されたものと考え、比較のためにアルコール系均一溶媒中でも MFE 測定を行った。その結果、粘性の低い時は MFE が観測できたが、粘性の上昇に伴い MFE は小さくなり、 $\eta = 54.8$  cP の溶媒中では全く観測されなかった (図 9)。即ち、均一溶媒では粘性を上げると MFE 出現の必要条件である遠隔ラジカルが生成できず、MFE が消失する。

以上より、イオン液体中では粘性から推測される以上の速い拡散が予想され、遠隔ラジカル対が効率的に生成している。しかし、従来の実験結果 [4] と合わせて考えると、拡散が速いだけでは、この大きな MFE は説明できない。イオン液体中では局所的 (0.5 nm 前後) な拡散は速いが、同時に遠隔ラジカル対からさらにラジカルが散逸する過程 (1.0 nm 以上) は抑えられ、その特徴的な挙動がイオン液体のドメイン構造によるもの、即ちケージ効果を示唆する結果であると考えられる。

### 参考文献

- [1] M. Wakasa, H. Hayashi, Y. Mikami, and T. Takada, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13181 (1995).
- [2] Wang, Y; Voth, G. A. *J. Phys. Chem. B* **110**, 18601 (2006)
- [3] "Introduction to Magnetic Resonance" by A. Carrington, A.D. McLachlan, / Harper & Row / New York, (1967)
- [4] M. Wakasa, K. Nisizawa, J. Abe, G. Kido, and H. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9191 (1999).

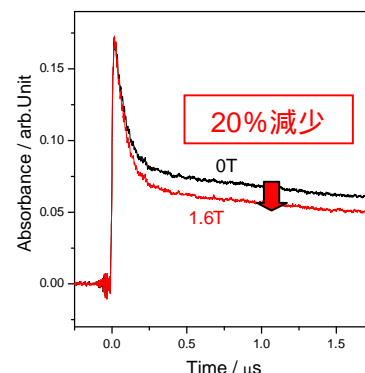


Figure 7, MFE in TMPA TFSI

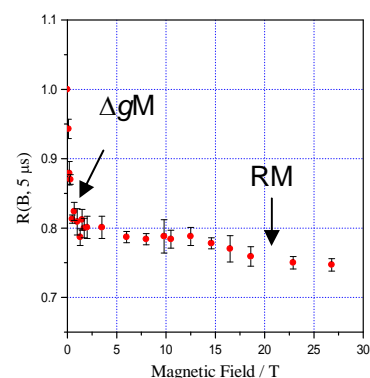


Figure 8, Magnetic field dependence of  $R(B)$  in TMPA TFSI

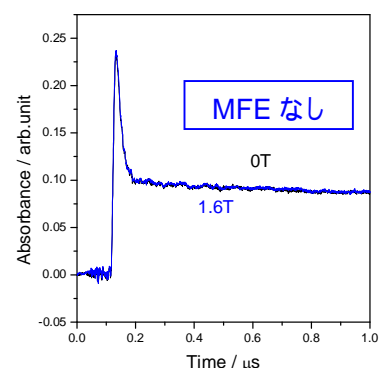


Figure 9, MFE in highly viscous alcohol solvent

## 発表リスト

### 【誌上発表】

1. Atom Hamasaki, Tomoaki Yago, Tadashi Takamasu, Giyu Kido, and Masanobu Wakasa  
“Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquid under Ultrahigh Fields of up to 28 T”  
*Journal of Physical Chemistry B*, American Chemical Society, submitted.
2. Atom Hamasaki, Yoshio Sakaguchi, Kiyoshi Nishizawa, Giyu Kido, and Masanobu Wakasa  
“Magnetic field effects on the reaction of a triplet-born radical pair consisting of two equivalent sulphur-centre radicals under ultrahigh fields of up to 28 T”  
*Molecular Physics*, Taylor & Francis Journal, **104**, pp.1765-1771, (2006)
3. Atom Hamasaki, Kiyoshi Nishizawa, Yoshio Sakaguchi, Toshiyuki Okada, Giyu Kido, and Masanobu Wakasa  
“Anomalous Magnetic Field Effects Interpreted by the Relaxation Mechanism under Ultrahigh Fields of up to 28 T”  
*Chemistry Letter*, Japan Chemical Society, **34**, pp.1692-1693, (2005)
4. Atom Hamasaki, Yoshio Sakaguchi, Kiyoshi Nishizawa, Giyu Kido, and Masanobu Wakasa,  
“Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions Interpreted by the Relaxation Mechanism”  
International Symposium on Magneto-Science proceedings, 3P09, (2005)
5. 浜崎亜富, 若狭雅信, 高増 正, 木戸義勇  
「パルスマグネットを用いたイオン液体中で化学反応の磁場効果測定」  
TML Annual Report 2006, 独立行政法人 物質・材料研究機構 強磁場研究センター, p.115-116, (2007)
6. 浜崎亜富, 若狭雅信, 高増 正, 木戸義勇  
「化学反応と強磁場によるスピン緩和速度の促進」  
TML Annual Report 2005, 独立行政法人 物質・材料研究機構 強磁場研究センター, p.49-51, (2006)
7. 若狭雅信, 浜崎亜富, 岡田利之, 木戸義勇  
「化学反応ダイナミクスに対する超強磁場効果」  
TML Annual Report 2004, 独立行政法人 物質・材料研究機構 強磁場研究センター, p.111-112, (2005)

### 【国際会議における発表】

1. Atom Hamasaki, Tadashi Takamasu, Yoshio Sakaguchi, and Masanobu Wakasa  
“Anomalous Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in an Ionic Liquid under Ultrahigh Fields up to 20 T”  
2nd International Congress on Ionic Liquids, Yokohama, Japan, August 2007
2. Atom Hamasaki, Tadashi Takamasu, Yoshio Sakaguchi, and Masanobu Wakasa  
“Property of the ionic liquids as studied by magnetic field effects on the photochemical reaction under high magnetic fields”

3. Atom Hamasaki, Tadashi Takamasu, Yoshio Sakaguchi, and Masanobu Wakasa  
“Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquids under Ultra-high Fields of up to 27 T”  
Spin Chemistry Meeting 2007, Italy, June 2007
4. Atom Hamasaki, Kiyoshi Nishizawa, Yoshio Sakaguchi, Giyuu Kido, and Masanobu Wakasa,  
“Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions Interpreted by the Relaxation Mechanism”  
International Symposium on Magneto-Science, Yokohama, Japan, November 2005

**【国内学会・シンポジウム等における発表】**

1. 浜崎亜富・高増正・坂口喜生・若狭雅信  
「光化学反応の磁場効果によるイオン液体構造の検討」  
第1回分子科学討論会，仙台，2007年9月
2. 浜崎亜富・高増正・坂口喜生・若狭雅信  
「光化学反応の磁場効果測定を用いたイオン液体構造の検討」  
2007年秋季 第68回応用物理学会学術講演会，札幌，2007年9月
3. 浜崎亜富，若狭雅信  
「30 T 超強磁場下でのイオン液体中での光化学反応の磁場効果」  
日本化学会第87春季年会，大阪，2007年 3月，
4. 浜崎亜富・西澤 潔・木戸義勇・若狭雅信  
「30 T 強磁場中におけるジフェニルジスルフィド類の光反応の磁場効果」  
2005 光化学討論会，福岡，2005年 9月

以上、口頭発表・他、ポスター発表9件。

## ラジカル対での $\delta g$ による二つの緩和機構

矢後 友暁

[序] 溶液中の光化学反応によって生じたラジカル対においては、再結合反応の反応収率が外部磁場に依存する[1]。このような光化学反応に対する磁場効果の機構としては、(1) 超微細相互作用機構 (2)  $\Delta g$  機構 (3) 緩和機構が知られている。(1)の機構は、電子スピン量子数と核スピン量子数が交換することによって引き起こされる。(2)の機構はラジカル対を形成する二つのラジカルのラーモア周波数が異なることに由来している。これまで、これらの機構については詳細に明らかにされている。一方、緩和機構による磁場効果については不明な点が多い。そこで本研究においては、 $g$  値の異方性 ( $\delta g$ ) による緩和機構について理論的な考察を行った。

[ $\delta g$  によるスピン緩和] 図 1 に光化学反応によって生じるラジカルの例としてベンゾフェノンケチルラジカルを示す。このようなラジカルにおいては、 $x$  方向から磁場を印加した場合と、 $z$  方向から磁場を印加した場合に異なる  $g$  値を示す。

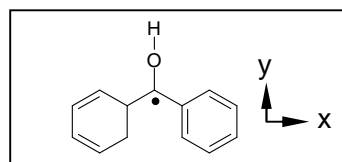


図 1 : 有機ラジカルの例

これが  $g$  値の異方性であり、対電子軌道が異方的であることに由来している。

溶液中において、ラジカル分子は回転運動をしている。 $g$  値の異方性がある場合には、この回転運動によりラジカルの実効的な  $g$  値が変化する。(ラジカル分子が感じる外部磁場の大きさ、方向が変化する。) このような  $g$  値の揺らぎにより、スピン準位間の緩和が引き起こされる。したがって、 $\delta g$  による緩和機構においては、 $\delta g$  の大きさ、スピン準位間のエネルギー差 ( $\omega_0$ ) および分子の回転速度 (回転相関時間:  $\tau_0$ ) が重要なパラメータとなる。

[スピン縦緩和:  $S-T_{\pm}$  および  $T_0-T_{\pm}$  の緩和] スピン縦緩和は、スピン量子数の変化が伴うスピン緩和である。(緩和によりスピンの  $\alpha$  から  $\beta$  または  $\beta$  から  $\alpha$  に変化する) 時間に依存する摂動論から  $\delta g$  による縦緩和速度は次式で表わされる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{(\delta g)^2 \mu_B^2 B^2}{5\hbar^2} \times \frac{3\tau_0}{1 + \omega_0^2 \tau_0^2} \quad (1a)$$

$$\omega_0 = g\mu_B B \quad (1b)$$

ここで  $B$  は外部磁場の大きさである。式 (1) から  $\tau_0 = \omega_0$  という条件において最も緩和が促進していることがわかる。これは、スピンのラーモア周波数と  $g$  値の揺らぎの速度がマッチするためである。

[スピン横緩和:  $S-T_0$  の緩和] スピン横緩和においては、スピン量子数の変化が伴わない。緩和によりスピンの歳差運動の位相が変化する。スピン横緩和速度は次式で表わされる。

$S-T_0$  間のエネルギー差 ( $2J$ ) があるとき

$$\frac{1}{T_2} = \frac{(\delta g)^2 \mu_B^2 B^2}{5\hbar^2} \times \frac{3\tau_0}{1 + |2J|^2 \tau_0^2} \quad (2a)$$

S-T<sub>0</sub>間のエネルギー差 (2J) が 0 のとき

$$\frac{1}{T_2} = \frac{(\delta g)^2 \mu_B^2 B^2}{10\hbar^2} \times 4\tau_0 \quad (2b)$$

横緩和速度は、外部磁場の増加および回転相関時間の増加とともに単調増加する。

[考察]これまでの溶液中の光化学反応の緩和機構モデルは以下の通りである。

(1) 林-長倉モデル[1]

スピン縦緩和により、ミセル中での光化学反応に対する磁場効果を説明。

(2) Pedersen モデル[2]

スピン横緩和により、均一溶媒中の光化学反応に対する磁場効果を説明。統計リュービル方程式によるシミュレーションから実験結果が再現された。

式 (1) および 式 (2)を用いて以下のように考察した。

1. 均一溶媒中の光化学反応での $\delta g$ による磁場効果

緩和機構は、Pedersen モデルによって説明されると考えられる。この場合、回転相関時間が長ければ長いほど (溶媒の粘度が高いほど) 緩和による磁場効果は大きくなる。

2. ミセル中の光化学反応での $\delta g$ による磁場効果

林-長倉モデルと Pedersen モデルのどちらでも説明することが可能である。ただし、林-長倉モデルにおいては回転相関時間をピコ秒以下に仮定する必要がある。この場合、回転相関時間が長くなると、磁場効果が消失する。Pedersen モデルにおいては、回転相関時間をナノ秒程度と考える必要がある。

一般的な均一溶媒中の回転相関時間の値は、磁場効果が観測できる溶媒粘度 (1 cp – 20 cp) において (100 ps – 3 ns) と報告されている[3]。

以上から、 $\delta g$ による磁場効果を議論するためには、回転相関時間を正しく評価することが重要であると考えられる。

[1] H. Hayashi, Introduction to Dynamic Spin Chemistry, World scientific, Singapore, (2004).

[2] J.B. Pedersen, M.J. Hansen, A. A. Neufeld, M. Wakasa, H. Hayashi, Mol.Phys. 100 (2002) 1349-1354.

[3] R.S. Moog, M.D. Ediger, S.G. Boxer, M.D. Fayer J. Phys. Chem. 86 (1982) 4694-4700.