

# 第14回 若狭研究室

## 冬の研究会

2009年12月19日

於：ホテル伊藤ガーデン

# 参加者

## 若狭研 OG&OB

早瀬 裕子

## 若狭研

若狭 雅信 (教授)

矢後 友暁 (助教授)

## 学生

神戸 正雄 (D3)

田中 深雪 (D1)

阿部 俊貴 (M1)

岡田 倫英 (M1)

岩崎 禄代 (B4)

岩見 法之 (B4)

松井 弘貴 (B4)

# 発表プログラム

1. イオン液体中の不均一な溶媒構造によって生じる Cage 効果  
矢後 友暁(助教授)
2. イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応  
岩崎
3. ミセル水溶液中におけるベンゾフェノンの水素引き抜き反応に対するパルスマイクロ波効果  
岩見 法之

休憩(10分)

4. メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内での光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果  
松井 弘貴
5. 磁性光触媒の合成とその光反応の磁場効果  
阿部 俊貴
6. MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究  
岡田 倫英

休憩(10分)

7. チオベンゾフェノンの自己消光をプローブとしたイオン液体の部分構造の検討  
田中 深雪
8. 磁場効果プローブを用いた光フリース転移反応初期中間体の解明  
神戸 正雄

# イオン液体中の不均一な溶媒構造によって生じる Cage 効果

(埼玉大院・理工) ○矢後友暁、浜崎亜富、若狭雅信

【序】イオン液体は、カチオンおよびアニオンから分子からなる常温で液体の物質であり、その物性を明らかにするため、現在様々な研究が進められている。埼玉大・若狭研究室においては、イオン液体中での化学反応の反応機構を明らかにするため、分子間の光化学反応に対する磁場効果の研究を行ってきた[1-3]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA) 中では、粘度 ( $\eta$ ) が 1-10 cP 程度の均一溶媒中で観測される磁場効果と比べ、非常に大きな磁場効果が観測された。実験結果をもとに、我々はイオン液体中の化学反応モデルとして Cage モデルを提唱した [1]。これは、光化学反応が溶媒によって形成される籠 (Cage) 中で進行するため、反応中間体の拡散運動が強く抑制されるというモデルである。これまで、MD 計算や X 線散乱の研究より、長いアルキル鎖を有するカチオンを含んだイオン液体中においては、アルキル鎖が凝集したミセル状の溶媒構造が存在することが示唆されている。このようなミセル構造は反応中間体の拡散を抑制する Cage として働くことが予想される。しかし、本研究で用いたイオン液体のカチオン分子は、長いアルキル鎖を有していない。本研究においては、観測された磁場効果を stochastic Liouville equation (SLE)を用いてシミュレーションし、イオン液体中で大きな磁場効果を与える Cage 効果の原因について考察した。

【SLE 計算】MD 計算および X 線散乱の研究より、イオン液体は分子間距離 1.0-1.5 nm 程度まで長距離秩序をもっていることが報告されている[4]。また、MD 計算より、アルキル鎖の短いイオン液体中においては、芳香族化合物は分子の電荷分布に対応して溶媒和されることが報告されている[5]。このような報告より、アルキル鎖が短いイオン液体においては、溶質分子が主にクーロ

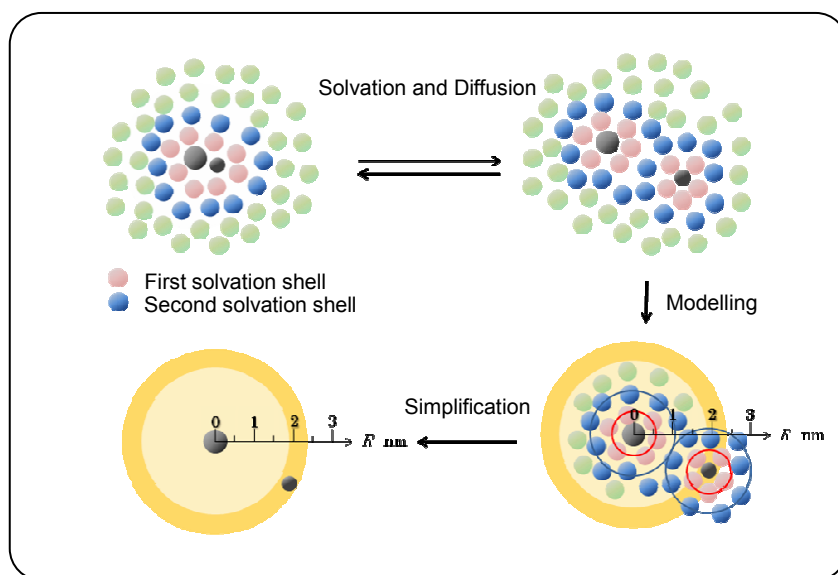


図 1 SLE 計算に用いたモデルの模式図

的な相互作用により溶媒和されると考えられる。また、溶媒間の強い相互作用により、溶媒構造は第二溶媒和殻程度までの長距離秩序をもっていると考えられる。このような報告から、光化学反応直後のラジカル対のダイナミクスを以下のように考えた (図 1)。

- (1) 二つの溶質分子が近接し、光化学反応によりラジカル対が生成する。
- (2) 溶質分子上の電荷分布に対応して、それぞれのラジカルがイオン液体分子に素早く溶媒和される。形成された溶媒構造は比較的長く安定に存在する。
- (3) 拡散運動により溶媒構造が変化し、溶質分子は近接ラジカル対となるかまたは、散逸する。

図 1 に示すように、溶媒分子間の相互作用が強いため第 2 溶媒和殻まで秩序をもった構造が安定であると仮定すると、近接ラジカル対の寿命は短い、ラジカル間距離 2 nm 程度の遠隔ラジカル対の寿命が比較的長くなると考えられる。このような仮定に基づき、これまでの Cage モデルを拡張し、二つの領域で異なる粘度をもつというモデルにより SLE 計算を行った。このモデルにより、単純な Cage モデルでの、回転相関時間から見積もられる粘度と並進拡散定数から見積もられる粘度が大きく異なるという矛盾点が解消される。

#### 【結果と考察】

図 2 に示すように、実験結果は二つの粘度領域を持つと仮定した Cage モデルにより再現された。また、他のイオン液体中での結果もシミュレーションを行った。その結果、今回用いたイオン液体については、粘度が高くなるにつれて不均一性 (2 種類の領域の粘度の隔たり) が増すことが分かった。詳細は当日議論する予定である。

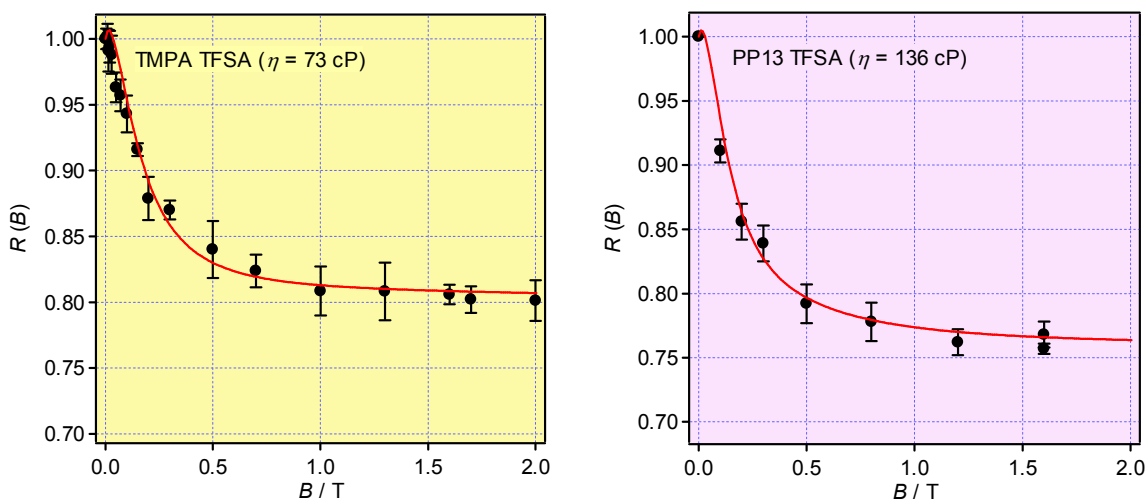


図 2 TMPA TFSA 中および PP13 TFSA 中で観測された散逸ラジカル収量に対する磁場効果とそのシミュレーション結果。

- [1] M. Wakasa J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9434. [2] Hamasaki et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008) 3375.  
 [3] M. Wakasa et al. J. Phys. Chem. B 113 (2009) 10559. [4] Fujii et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008) 4329-4336. [5] Shimizu et al. J. Phys. Chem. B, ASAP articles.

## イオン液体中の金ナノ粒子を用いた光化学反応

### [序]

近年、光を捕捉・局在することで、今まで困難であった光化学反応を高い効率で空間・分子選択的に誘起させるような研究が進められている。この“光を捕捉・局在させる”材料として金属ナノ粒子が挙げられる。金属ナノ粒子が光を捕集するアンテナのように作用し、金属自由電子のプラズモン振動が誘起されることで、非常に狭い領域ではあるが、光を捕捉・局在させることができるのである。このような光の局在化によって、入射光の  $10^{5-6}$  倍にも及ぶ著しい光電場増強も実現できるといわれている。

本実験ではスパッタ蒸着法によってイオン液体中に合成した金ナノ粒子を用いる。この金コロイド溶液にフェノチアジン (PTH) とベンゾフェノン (BP) を溶かした試料が、波長 532 nm の励起光を照射した場合に励起されるのかどうかを、ナノ秒過渡吸収測定によって検討する。予想として、波長 532 nm の光によって金ナノ粒子が励起されることでエネルギーが増幅され、そのエネルギーが PTH または BP に移動する。PTH または BP が励起されることで電子が移動し、PTH のカチオンと、BP のアニオンが観測されると考えられる。

### [実験]

イオン液体には *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA TFSA) を用いた。TMPA TFSA は前処理として約  $10^{-3}$  Torr に減圧して脱気したものを使用した。スパッタ蒸着は、圧力 15 Pa・電流 6mA で 15 分間 (インターバル 5 分) おこなった。この金コロイド溶液を 2 日間室温下で保存し、1 mL ずつ二つの容器に分けた。一つには TMPA TFSA を 1mL 加え (sample1)、もう一方には予め PTH を溶かしておいた TMPA TFSA を 1mL 加えた (sample2)。sample2 の PTH の濃度は 50mM であった。両方のサンプルは Ar バブリングをしてから過渡吸収測定をおこなった。次に sample1 に BP を溶かして BP の濃度が 50mM の溶液 (sample3) を調製し、Ar バブリングをしてから過渡吸収測定をおこなった。さらに、sample2 と sample3 を混ぜ合わせて PTH と BP の両方を含んだ金コロイド溶液 (sample4) を Ar バブリングしてから、過渡吸収測定をおこなった。

スペクトル測定時は積算回数 10 回でおこない、Decay を測定するときは積算回数 30 回でおこなった。波長 532 nm のレーザーの強度は約 30 mJ で、波長 355 nm のレーザーの強度は約 11mJ であった。メッシュは⑤番を使用し、また UV36 のカットフィルターを使用した。磁場はかけていない。

### [結果・考察]

sample1 (Au/TMPATFSA) に波長 532 nm の光を照射しても目立ったシグナルは観測されなかったが、過渡吸収スペクトルでは光を照射してから 10 ns 後に波長 540 nm 付近で発光が見られた。

sample2 (PTH+Au/TMPATFSA) に波長 532 nm の光を照射しても、波長 460 nm 付近に見られる三重項励起状態の PTH ( $^3\text{PTH}^*$ ) の吸収は見ることができなかった。過渡吸収スペクトルでは sample1 と同様、光を照射してから 10 ns 後に波長 540 nm 付近で発光が見られた。この発光は sample1 よりも 0.035 ほど強かった。さらに過渡吸収スペクトルから、光を照射して 10 ns 後に波長 640 nm 付近でブロードな発光も見られた。このブロードな発光が見られたのは sample2 だけであった。

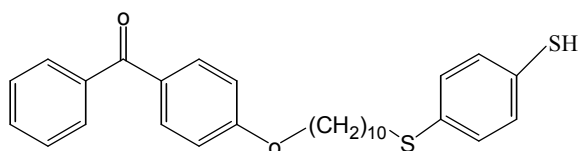
sample3 (BP+Au/TMPATFSA) に波長 532 nm の光を照射しても、特に目立つ吸収は見られなかった。sample3 も波長 540 nm 付近に発光が見られ、sample1 の発光強度よりも 0.01 ほど強かった。また、sample3 に波長 355 nm の光を照射したところ、波長 520 nm 付近にある三重項励起状態の BP ( $^3\text{BP}^*$ ) の吸収を確認することができた。

sample4 (PTH+BP+Au/TMPATFSA) に波長 532 nm の光を照射しても、特に目立った吸収は見られなかったが、発光は観測された。先に述べた sample と同様、過渡吸収スペクトルにおいて光を照射後 10 ns 後に波長 540 nm 付近で発光が見られた。また、波長 355 nm の光を照射したところ、初め発光してその後吸収が起こるような減衰曲線が得られた。

それぞれの sample の発光時間を求めたところ、どの sample も寿命が数ナノ秒程度であった。

[今後の予定]

- ・下記の化合物合成の続き。



過渡吸収測定。磁場効果も検討する。

- ・4-メルカプトベンゾフェノンの合成  
過渡吸収測定。

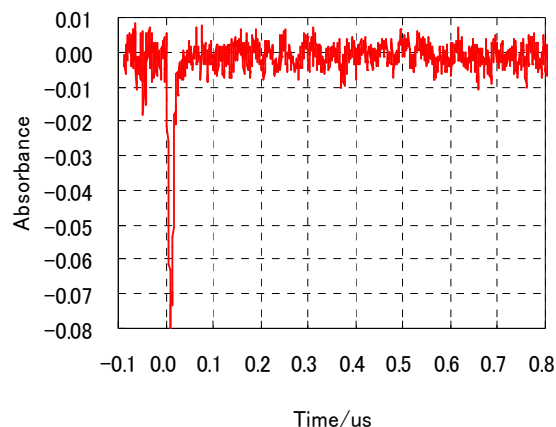


図 1. sample4 の 540 nm における減衰曲線。励起光 532 nm。吸収は見られない。

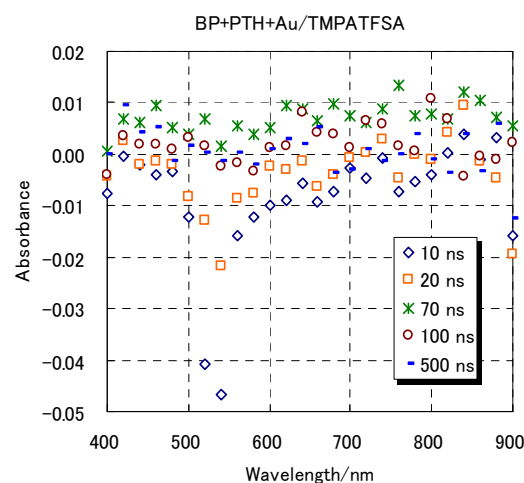


図 2. sample4 の過渡吸収スペクトル。

励起光 532 nm。540 nm 付近に発光が見られるが、BP のアニオンによる吸収 (@700 nm) は見られない。

## ミセル水溶液中におけるベンゾフェノンの 水素引き抜き反応に対するパルスマイクロ波効果

### [序論]

ベンゾフェノンに光を照射すると、励起一重項状態から項間交差を経て励起三重項状態になる。励起三重項ベンゾフェノンは、近傍の水素供与体から水素を引き抜いて三重項ラジカル対を形成する。三重項ラジカル対は散逸して散逸生成物を与える。また、ラジカル対の拡散が抑制されてラジカル対が長寿命である場合、散逸する前にスピン多重度に変化して一重項ラジカル対となり、再結合生成物を与える。

この時外部から磁場を印加すると、ゼーマン分裂により三重項  $T_{\pm 1}$  状態と一重項  $S$  状態間のスピン変換が起きにくくなる。よって、散逸ラジカル収量に対する磁場効果が観測できる。

さらに、三重項ラジカル対を経由する反応では、ゼーマン分裂のエネルギーに等しいマイクロ波を照射することで、 $T_{\pm 1} \rightarrow T_0$  のスピン変換を起こすことができる。これにより、 $S \leftrightarrow T_0$  間のスピン変換を制御して、再結合生成物の収量を変化させることができる。

本研究では、ミセル水溶液中でのベンゾフェノン光反応を磁場とマイクロ波を用いて制御し、その再結合生成物の収量変化を検討する。

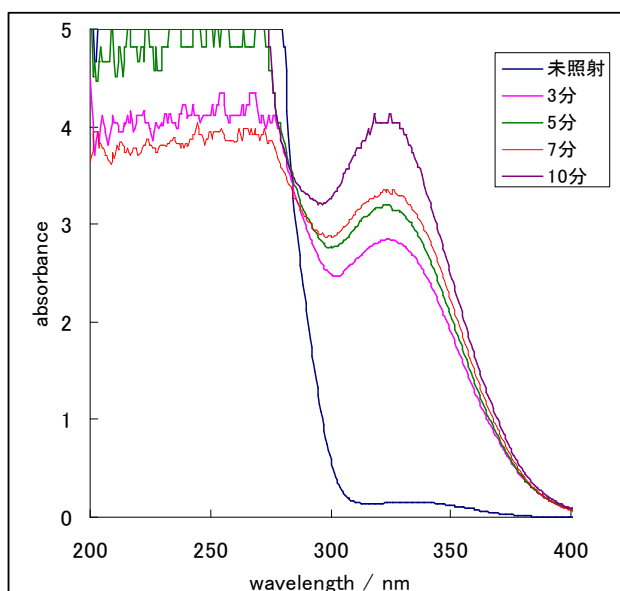
今回の報告では、ミセル水溶液中での光反応生成物の分離について検討した。

### [実験の結果と考察]

・ Xe ランプを用いて試料 (BP 1 mmol Brij 35 50mmol ミセル水溶液) を光照射することで、生成物の UV 吸収を観測した。

光照射前の溶液は、ベンゾフェノンは 260 nm 付近に強い吸収、350 nm 付近に弱い吸収が現れているが、光照射後は 330 nm 付近の吸収が著しく増大している。

よってこの吸収が光反応によって生じた再結合生成物のものだと考えられる。



図

#### 1 光反応させた試料の UV スペクトル



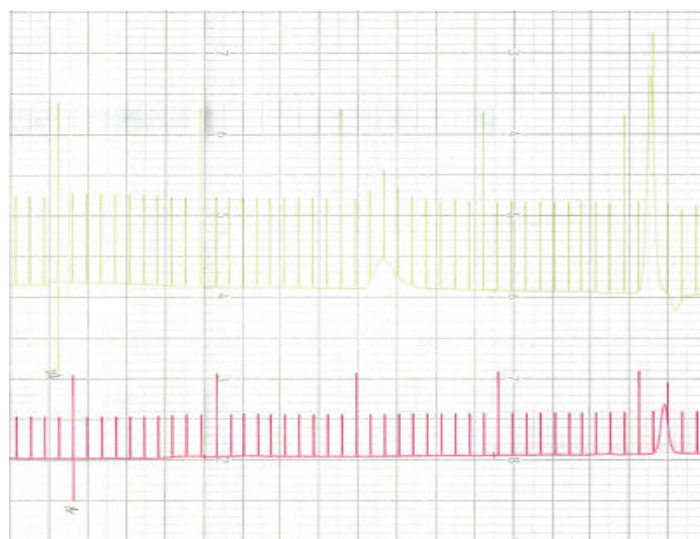
・続いて、珪藻土カラム (Merck 社製 Extrelut nt3 カラム) を用いて、光反応生成物の分離を試みた。展開する溶媒は TLC を用いて決定した。ベンゾフェノンと酢酸エチル：ヘキサンの 1：1 混合溶媒で取り出し、次に Brij 35 と再結合生成物をジエチルエーテルで抽出した。この操作でベンゾフェノンと、Brij35 が光反応後に分離可能であることがわかった。

・ 再結合生成物の定量のため、光反応前と後の試料 (BP 1 mmol Brij 35 50mmol) を、GPC を用いた液体クロマトグラフィーにかけて分析し、生成物と出発物のリテンションタイムを求めた。

右図は光照射前の試料を注入してからカラムを通過して出てくる様子を示しており、緑線は RI 検出器、赤線は UV 検出器のシグナルである。

一定間隔で検出される信号は溶媒 5 ml ごとの通過を表している。ポンプの流速は 3.5 ml / min に設定している。

GPC では分子量の大きいものが先に出てくるため、RI 検出器上に見える 105~140ml (30~40 分) に出ている信号が Brij 35 のものであり、UV 検出器、RI 検出器の両方から観測できる 205~215 ml (58.4~61.4 分) の信号がベンゾフェノンである。



・ [今後の予定]

- (1) 液体クロマトグラフィー装置を用いて、磁場存在下での再結合生成物の収量変化の視点から磁場効果を確認する。定量計算にはクロマトパックを用いて行い、内部標準物質にはアントラセンをしようする。
- (2) ESR 測定に向けて Flow の流路を組み、Millipore Waters Model 510 Pump の性能評価を行う。
- (3) ESR 用いて CIDEP スペクトルを測定し、ラジカル間距離やスピン緩和時間等の情報を得ることで、マイクロ波をかける時間を知る。
- (4) パルスマイクロ波を用いて、遅延時間を変えて再結合性生物の収量変化を観測する。

# メソポーラスシリカMCM-41細孔内での光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果

松井弘貴

## [序論]

MCM-41 は規則的に配列した六方構造で大きさが均一のナノメートルオーダーの細孔をもつシリカの一種である。ゼオライトの細孔では対応できない大きな分子の関与する吸着や触媒作用に対する新材料として期待されている。カゴ効果を持つものとして界面活性剤によるミセルがあるが、カゴの大きさは不均一である。これに対してMCM-41 のカゴは均一なので磁場効果の研究に適した反応容器だといえる。

MCM-41 のもつ細孔を光化学反応の中間体であるラジカル対の拡散を制限するカゴとして用いてキサントンとキサントンの2-プロパノール溶液の光化学反応に対する磁場効果を観測することを目的とする。

## [実験]

耐圧ガラスカラム(内径3 mm)にMCM-41 を照射される部分のみになるよう充填し、それ以外の部分にはケイ砂を充填した。このカラムをHPLC 用ポンプに接続して2-プロパノールを流すことでMCM-41 層を圧縮した。作製したMCM-41 カラムにキサントン(XO) 1 mM, キサントン(XH<sub>2</sub>) 3 mM の2-プロパノール溶液を流し、定常光(高圧キセノンランプ)を照射し光反応させた。反応性生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]

光照射によって励起され生成した励起一重項XO(<sup>1</sup>XO\*)は交換交差して励起三重XO(<sup>3</sup>XO\*)となる。<sup>3</sup>XO\*のカルボニル基がXH<sub>2</sub> から水素を引き抜くことで三重項ラジカル対を生成する。このラジカル対は三重項であるので結合することができずに散逸してしまう。散逸するよりも早くスピン変換が起こる場合は一重項ラジカル対となり再結合することができる。概略を図1 に示す。また<sup>3</sup>XO\*は2-プロパノールからも水素を引き抜くことができ、同様の過程でXOH-R'OH などを生成する。

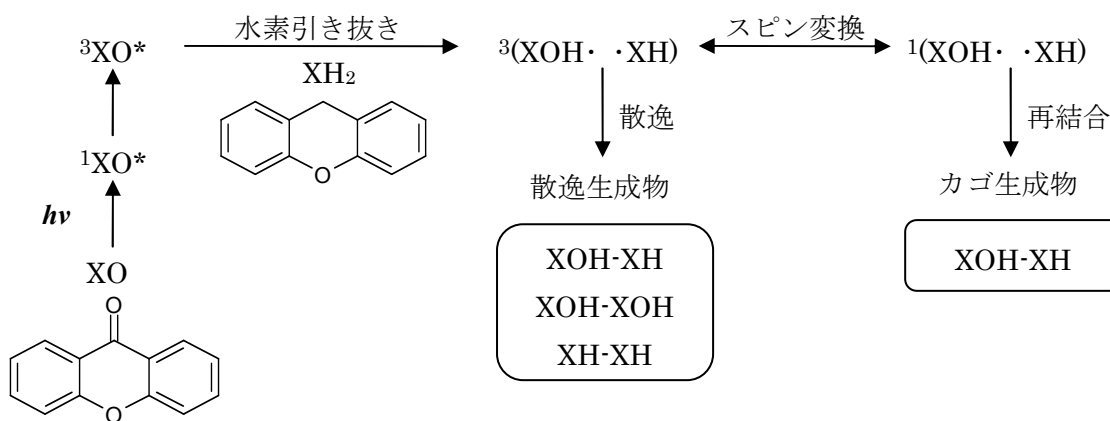


図 1 XO による XH<sub>2</sub> からの水素引き抜きの反応の概略

今回は細孔径が2.7 nmのMCM-41を用いて散逸生成物であるXOH-XOH, XH-XHの磁場依存1.5 Tまでを電磁石を用いて、5 Tまでを超伝導磁石を用いて実験をおこなった。HPLCによる生成物の定量は、各ピークの面積を内部標準であるビフェニルのピーク面積で規格化することによっておこなった。以前はXOH-XHはかご生成物でも散逸生成物でもあるので相補的と考え、XOH-XHのピークで規格化をおこなっていたが、わずかに磁場依存性が観測されたのでXOH-XHのピーク面積による規格化はおこなっていない。

磁場効果は磁場印加時の収量 $Y(B)$ とゼロ磁場下での収量 $Y(0\text{ T})$ の比である相対収量 $R(B)=Y(B)/Y(0\text{ T})$ により評価した。相対収量は、磁場印加により生成物が増加した時は1よりも大きくなり、減少したときは1よりも小さくなる。

図2にMCM-41を用いたカラムにおける5 TまでのXOH-XOH, XH-XHの相対収量の磁場依存性を示す。1.5 Tまでの実験では、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。1 Tから5 Tまではほぼ変化が観測されなかった。

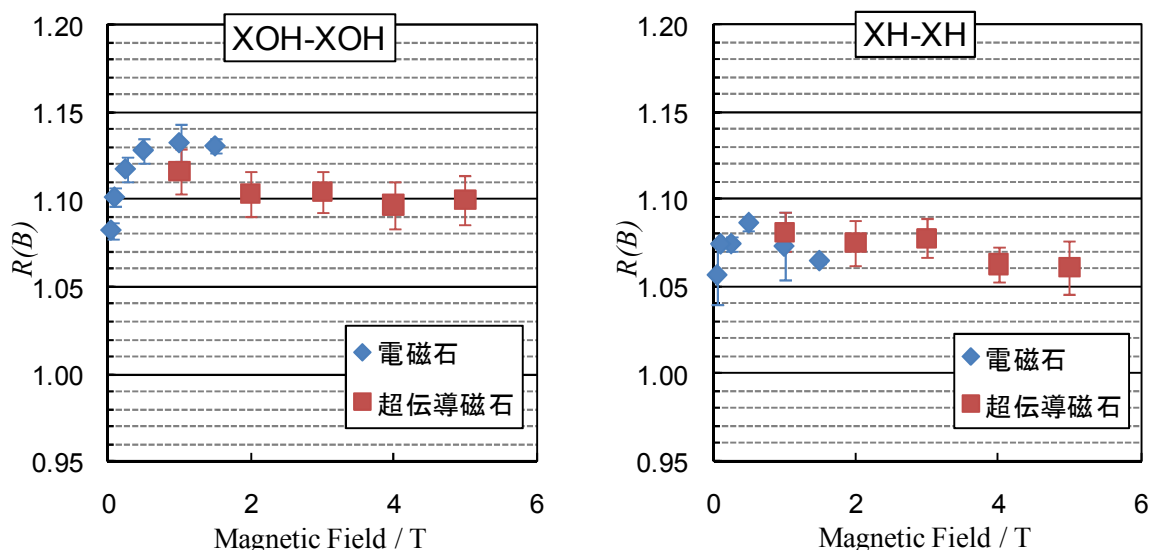


図2 MCM(2.7) を用いた時のXOH-XOH およびXH-XH の磁場効果

[今後の予定]

細孔径が2.7 nmのMCM-41を用いて、磁場効果を測定する。

細孔径が1.7 nmのMCM-41を用いて、磁場効果を測定する。

## 冬の研究会

### 磁性光触媒の合成とその光反応の磁場効果

埼玉大学大学院 理工学研究科 博士前期課程 1年 阿部俊貴

【序】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。磁性ナノ粒子に酸化チタンコーティングした粒子は、それぞれの物性から分離・輸送ができる新しい光触媒材料として期待される。そこで、磁性光触媒として酸化鉄粒子を酸化チタンでコーティングしたコアシェル型磁性光触媒ナノ粒子の合成を試みた。

また、光触媒反応は光照射により正孔と電子対を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なので、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。本研究では合成した磁性光触媒を用いて、2-PrOHの光触媒反応に対する磁場効果を検討した。

#### 【実験】

##### ・酸化鉄粒子の合成

沸騰させた水酸化ナトリウム水溶液 200 ml(0.132 M)を攪拌しながら、塩化鉄水溶液 80 ml(0.11 M)を1時間かけて滴下し、1時間攪拌し酸化鉄懸濁液を得た。

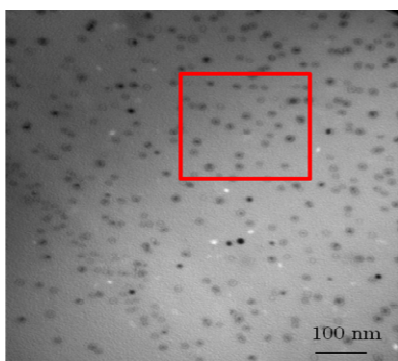
##### ・酸化チタン層の形成

酸化鉄粒子の懸濁液/ethanol(1 ml/20 ml)にCTAC(5 mM)を加え、TTIP エタノール溶液を一気に加え30分間攪拌し、水浴で5時間静置した。その後カップリング剤を加え5時間還流し、真空蒸留して粒子を乾燥させた。

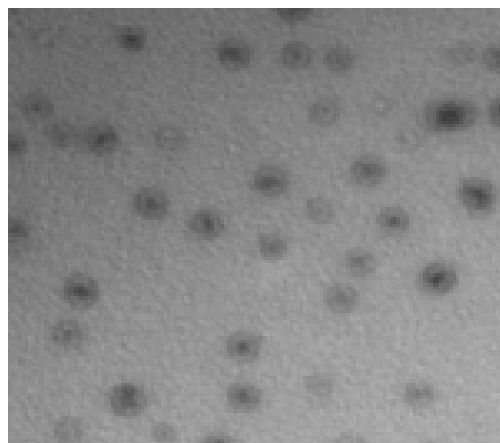
##### ・光触媒反応に対する磁場効果

5 mg 磁性光触媒粒子が分散した 2 ml 2-PrOH 溶液を調製し、Xe ランプで1時間光照射した。0 T と 1.5 T の磁場は電磁石で発生させた。反応生成物は内部標準法を用いて GC-FID で定性・定量分析し、0 T および 1.5 T での生成量( $Y(0\text{ T})$ ,  $Y(1.5\text{ T})$ )と相対磁場効果  $R (=Y(1.5\text{ T})/Y(0\text{ T}))$ を示した。

#### 【結果・考察】



TEM 像



コアシェル型粒子は、酸化鉄と酸化チタンの電子密度の差から確認できた。Fig. 2 の濃く見えるコアと薄く見えるシェルが、それぞれ酸化鉄と酸化チタンである

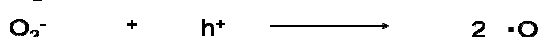
合成した磁性光触媒を用いて、2-PrOH の光触媒反応を行った。1 時間光照射した後、GC-FID の定性分析から、主生成物として acetone を検出した。また、すでに提案されている酸素存在下 2-PrOH の光触媒反応の反応機構を下に示す。

### 酸素存在下における2-propanolの光触媒反応†

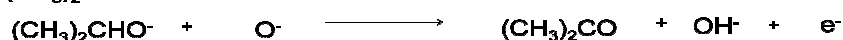
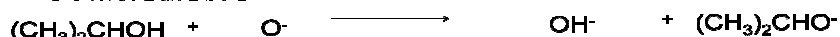
#### ・電子-正孔対の生成



#### ・光触媒反応の活性種の生成



#### ・活性種による水素引き抜き反応



#### ・正孔による反応

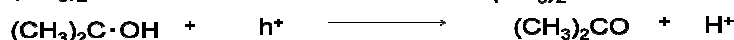
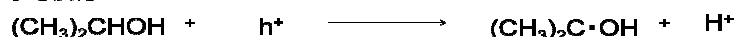


Table. 1 に磁性光触媒反応に対する磁場効果を示した。

Table. 1 磁性光触媒反応の磁場効果

run	Y (B) / mmol		R (1.5 T) = Y (1.5 T) / Y (0 T)
	B = 0 T	B = 1.5 T	
1	0.03522	0.03789	1.076
2	0.03838	0.03863	1.006
3	0.03752	0.04037	1.076
	Ave.		1.052

Table.1 からわかるように 1.5 T の磁場を印加することで acetone の生成量が増加していることがわかる。この結果は、これまでに本研究室で報告している結果‡と定性的に一致しており、同様のメカニズムであると考えられる。比較として酸化チタン粒子を用いて同様の実験を行った。この結果も、1.5 T の磁場印加により acetone の生成量が増加した。その結果も当日報告する。

#### 【今後の予定】

- ・磁場効果の測定 (5 T まで)
- ・磁場依存性
- ・磁場効果のメカニズムの検討

† 窪川裕, 本多健一, 斉藤泰和: 光触媒, 朝倉図書, 1999

‡ 若狭雅信, 小林佑輔, 岡野光俊, 日本写真学会誌, 2006, 69, 271.

## MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究

M1 岡田 倫英

【序論】イオン液体はアニオンとカチオンからなる液体で、不揮発性、電気伝導性、熱的・化学的安定性などの特異な物性によりグリーンケミストリー、電気化学、材料化学などの多くの分野で注目されている液体である。近年、イオン液体は様々な研究から通常の有機溶媒と異なり、局所構造が存在するとの報告があるが、まだその詳細は明らかにされていない。

光反応に対する磁場効果(MFE)は、反応中間体ラジカル上の不対電子スピンと外部磁場が相互作用することによって生じる現象であり、反応場に強く依存するのでMFEをプローブとしてイオン液体の局所構造の知見を得ることが出来る。本研究ではイオン液体のアルキル鎖長に注目し、イオン液体の局所構造とアルキル鎖長の関係を明らかにすることを目的とする。溶媒としてのイオン液体はTMPA TFSA、TMHA TFSA、TMOA TFSA（略称：図1）を用い、イオン液体中で光励起した励起三重項ベンゾフェノン( $^3BP^*$ )によるフェノール(PhOH)からの水素引き抜き反応に対する磁場効果を、0-25 Tの磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。今回の報告ではTMPA TFSA中におけるMFEと、ケージモデルを取り入れたStochastic Liouville Equation (SLE)による数値解析を中心に議論を行う。

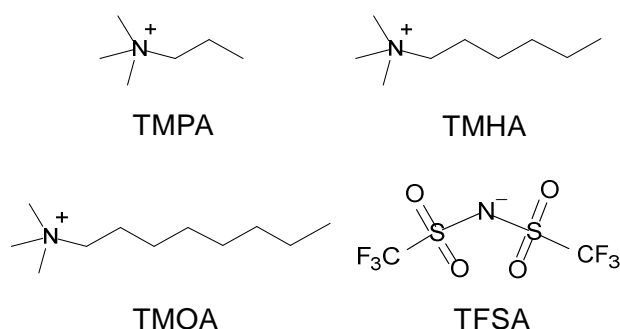
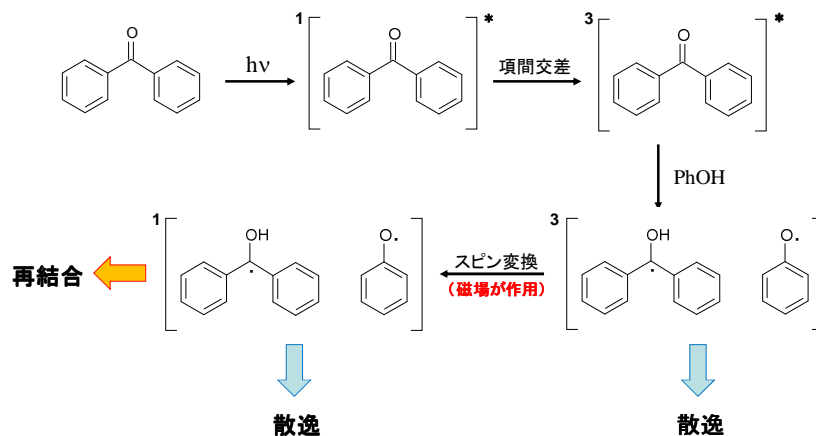


図1 イオン液体のカチオンとアニオンの構造式

【実験】低磁場領域では電磁石、高磁場領域では水冷式ビッター型パルスマグネットをそれぞれ組み込んだ、ナノ秒過渡吸収装置を用いた。プローブ光はキセノンフラッシュランプを用い、励起光はNd:YAGレーザーの第3高調波(355 nm)を用いた。イオン液体にBP(20 mM)とPhOH(110 mM)を溶かし、Arバブリングした後にマグネット内に置かれた石英セルに導入した。図2に反応のスキームを示す。

図2  $^3BP^*$ によるPhOHからの水素引き抜き反応

【結果と考察】図3はTMPA TFSA 中でのBPの光励起により生じた $^3\text{BP}^*$ と、水素引き抜き反応により生じたベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の吸収の時間変化を示している。この図が示すように、24.8 Tの磁場を印加することでラジカル収量の減少を確認した。図4は各磁場での相対散逸ラジカル収量 $R(B)=Y(BT)/Y(0\text{ T})$ を測定したものとSLE解析の結果である。まず低磁場領域では散逸ラジカル収量は増加するが、0.8 T以上では磁場強度の増加とともに減少し、 $R(B)$ が0.86程度でまで減少している。このラジカル収量の増加はhyperfine coupling機構、その後の減少は $\Delta g$ 機構による磁場効果と考えられる。SLE解析のケージに関するパラメータはBPとチオフェノール(PhSH)の報告<sup>1)</sup>を参考にしてフィッティングを行った。実験結果を概ね再現することが出来たが、分子サイズがほぼ同様であるにもかかわらずPhSHとの報告に比べ回転相関時間が著しく異なる結果となった。これは非常に疑問が残る結果ではあるが、もしかするとPhOHとPhSHでは溶媒との相互作用のために実際に溶質分子が感じる粘性が異なるのかもしれない。

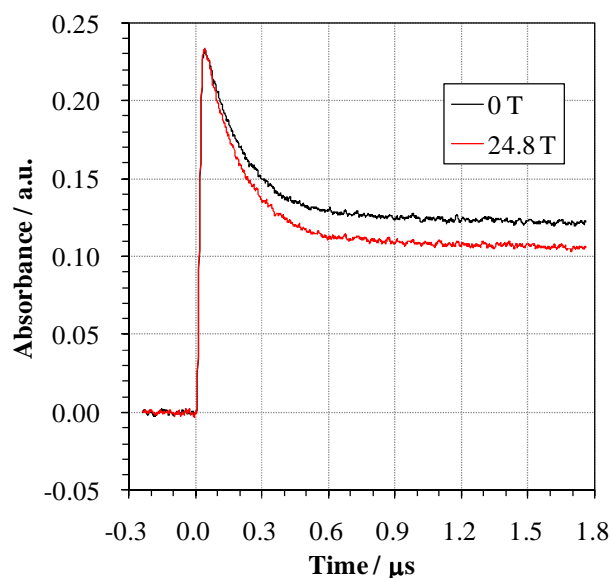


図3 545 nmにおける $^3\text{BP}^*$ (初期の速い減衰成分)とBPK(遅い減衰成分)の吸光度の時間変化

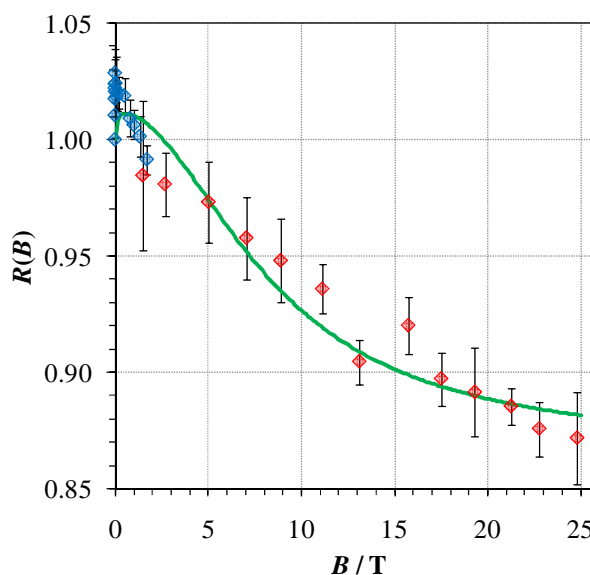


図4 散逸ラジカル収量の磁場依存性 (電磁石、パルスマグネット、SLE解析)

#### 【文献】

- 1) Wakasa, M.; Yago, T.; Hamasaki, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10559-10561

#### 【今後の予定】

- ・ PhOH の系での SLE 解析についてケージに関するパラメータを変化させ、別のフィッティング出来る条件を探る
- ・ TMHA TFSA、TMOA TFSA ではより強いケージ効果が期待できるため、重原子を含まない PhOH の系であれば  $R(B)$ が増加する緩和機構が観測できる可能性がある。

## チオベンゾフェノンの自己消光をプローブとしたイオン液体の部分構造の検討

【序】チオベンゾフェノン(TBP)の励起三重項状態は、基底状態との衝突により失活する、自己消光と呼ばれるこの失活は、ミセル水溶液中では、ミセルのケージ効果により抑制される。また、その失活速度は分子性溶媒中では溶媒粘度に依存する。本研究では、イオン液体・分子性溶媒・ミセル水溶液中における励起状態の失活挙動、イオン液体・分子性溶媒中における自己消光速度の溶媒粘度依存性を比較することにより、イオン液体の部分構造について検討することを目的とする。

## 【実験】

ナノ秒過渡吸収法により、イオン液体・分子性溶媒・SDS ミセル水溶液中で励起三重項チオベンゾフェノン( $^3\text{TBP}^*$ )の減衰の時間変化を観測した。また、イオン液体・分子性溶媒中における $^3\text{TBP}^*$ の減衰速度のTBP濃度依存性について調べた。TBPの励起光源には、Nd:YAG laserの第2,3高調波を用いた。Table 1,2に用いたイオン液体・分子性溶媒と各々の粘度を記す。

TABLE 1: Viscosities ( $\eta$ ) of Ionic Liquid

No	Ionic Liquid	$\eta$ / cP <sup>a)</sup>
1	EMIM TFSA	36.7
2	BMIM TFSA	52.4
3	TMPA TFSA	81.8
4	PP13 TFSA	150.2
5	BMIM PF <sub>6</sub>	286.5

TABLE 2: Viscosities ( $\eta$ ) of Mixed Solvents of *i*-BuOH and *c*-HexOH

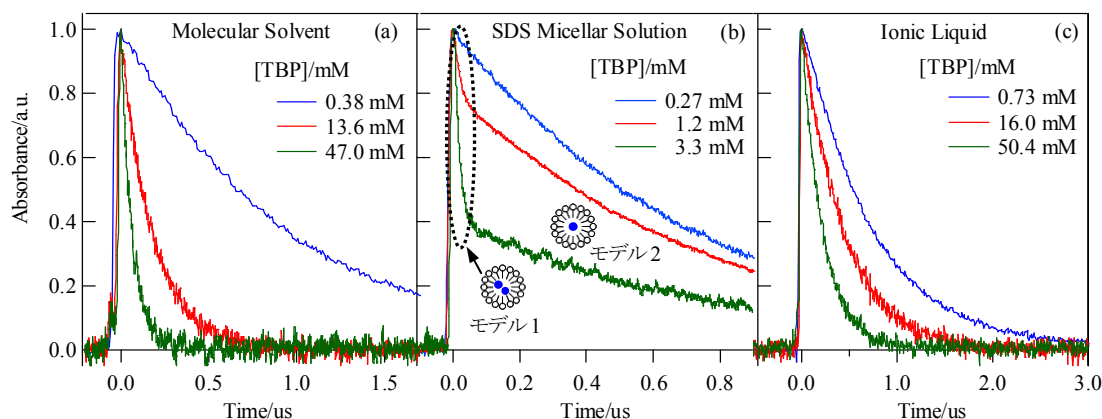
No	Mixed rate <i>i</i> -BuOH: <i>c</i> -HexOH (v/v)	$\eta$ / cP <sup>a)</sup>
6	3/1	7.3
7	1/4	37.1
8	1/50	62.0

<sup>a)</sup> Obtained from the kinetic viscosities and densities at 296 K

## 【結果・考察】

## 1. 励起状態の失活挙動

Fig 1 に分子性溶媒(Mixed Solvent, 62.0 cP), SDS ミセル水溶液, イオン液体 (BMIM PF<sub>6</sub>)中における $^3\text{TBP}^*$ の減衰の時間変化を示す。分子性溶媒・イオン液体中では $^3\text{TBP}^*$ の減衰はTBPの濃度

Figure 1.  $^3\text{TBP}^*$ の減衰挙動の溶媒種類依存性

(a)分子性溶媒(*i*-BuOH/*c*-HexOH 混合溶媒, 62.0 cP), 515 nm (b)SDS ミセル(160 mM)水溶液, 515 nm (c)イオン液体(BMIM PF<sub>6</sub>, 286.5 cP)



に依らず、1成分から成っており、これは、自己消光による励起状態の失活を表している。また、ミセル水溶液中では、 ${}^3\text{TBP}^*$ の減衰は2成分から成り、速い成分と遅い成分の比率は TBP 濃度に依存することが分かった。この結果は、ミセル水溶液中では、TBP 分子を2分子以上含んだミセル(モデル1)と TBP 分子を1分子含んだミセル(モデル2)が存在し、前者は自己消光による速い減衰過程により失活し、後者は自己消光以外の遅い減衰過程により失活するという反応場モデルにより解釈される。

## 2. 自己消光速度の溶媒粘度依存性

Figure 2 に分子性溶媒、イオン液体中における  ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰速度( $k_{\text{T-T}}$ )の TBP 濃度依存性を示す。 ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰速度は TBP 濃度に対して直線的に増加し、いずれの分子性溶媒、イオン液体中においても  ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰速度と TBP 濃度の間に同様の関係が得られた。Figure 3 に  ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰速度の TBP 濃度依存性の測定から得られた、TBP の自己消光速度( $k_{\text{sq}}$ )の溶媒粘度依存性を示す。イオン液体中での  $k_{\text{sq}}$  は溶媒のマクロ粘度から予測される (Figure 3 中の破線) よりも小さかった。この結果と TBP の自己消光は拡散律速で進行するという報告<sup>1)</sup>を踏まえると、イオン液体中には、分子拡散の抑制以外に  ${}^3\text{TBP}^*$  と TBP 分子の衝突を抑制する要因があると考えられる。

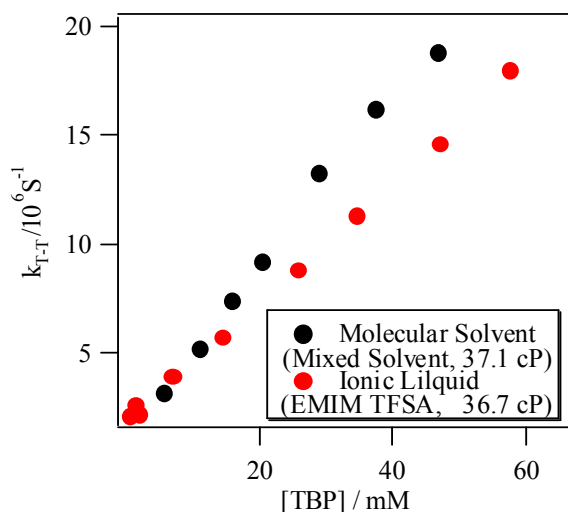


Figure 2. 分子性溶媒、イオン液体中における  ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰速度の TBP 濃度依存性

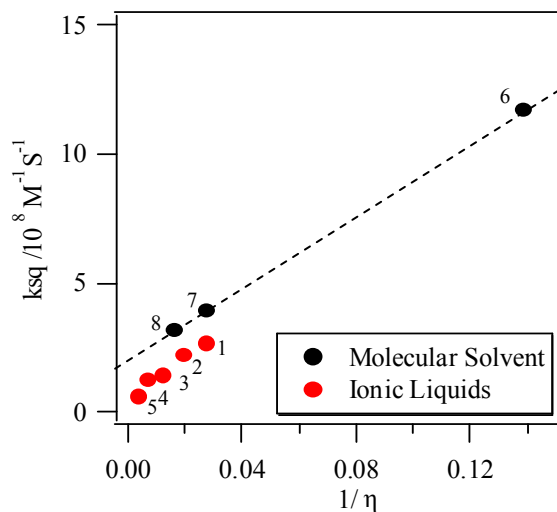


Figure 3. 分子性溶媒、イオン液体中における  ${}^3\text{TBP}^*$  の自己消光速度の溶媒粘度依存性

### 【今後の予定】

- (1) 分子性溶媒中 ( $\eta = 12.5, 300 \text{ cP}$ ) における  $k_{\text{sq}}$  の測定。
- (2) Brij 35 中における  ${}^3\text{TBP}^*$  の減衰挙動の時間変化の TBP 濃度依存性。
- (3) これまでの磁場効果の結果から予測されるイオン液体中の局所構造モデルや他研究グループの主張と本実験結果の整合性の検討。

### 【参考文献】

- (1) Andraej Maciejewski, Ronald P. Steer, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 67-98.

## 磁場効果プローブを用いた光フリース転移反応初期中間体の解明

MFE プローブ用いて光化学反応初期中間体を解明することを目的として、酢酸-1-ナフチル(NA)の光フリース転移反応を非粘性均一溶媒中で調べ、本反応の初期中間体に新たな知見を得たので報告する。

## 「MFE プローブ」に関して

光化学反応に対する磁場効果(MFE)は、反応系中のラジカル中間体、特にスピン相関を必ず持つ **geminate** ラジカル対の磁場に対する応答である。従って、磁場効果は生成したラジカル対のスピンダイナミクスだけでなく、ラジカル対の動的挙動や初期中間体の有無を調べるツールとなりえる。我々はこのスピンを持つ化学種のみが選択的に磁場に対して応答する、また、ラジカル対のスピン対として寿命が単位時間となる特徴を活かし、磁場効果プローブ(MFE Probe)を提案する。

## 「MFE プローブ」の使いどころ

## ・ 時間

均一系溶媒中において MFE が観測されるためには磁場により影響を直接受けるラジカル対のスピン変換速度が拡散過程および再結合過程の双方と必ず競争状態になければならない。外部磁場強度にもよるが、スピン変換速度は有機ラジカルどうしのラジカル対で  $S \cdot T_0$  スピン変換速度は  $10^8 \sim 10^9 \text{ s}^{-1}$  であり、また緩和速度はある程度の磁場の下で  $10^5 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$  程度である。従って、対象とする反応に磁場効果が観測することにより反応速度とラジカル中間体(スピン活性な中間体)の拡散速度の時間領域が決定される。

## ・ 空間

反応場(reaction field)がカゴ効果を持つ場合、ラジカル対の拡散領域の大きさとカゴ境界における透過確率(カゴの外へ散逸する確率または効率)を知ることができる。代表的なカゴ効果をもつ反応場としてミセル溶液があるが、ミセル中では光化学反応の磁場効果が特に顕著に現れることが知られている。これは、ミセル内で光化学反応により生じたラジカル対がミセル境界で「跳ね返され」て、散逸が妨げられることによりラジカル対の寿命が大きく延びることが大きな磁場効果が観測できる理由と理解されている。最近では均一溶媒と定義してよいはずの室温イオン液体においても、カゴ効果を有するドメイン構造を持っていることが報告されている。本研究ではこの「空間」については扱わない。

実験

酢酸 1-ナフチル(NA)の光フリース転移反応に対する磁場効果をナノ秒過渡吸収法を用いて室温にて測定した。用いた溶媒は *n*-ヘキサン、シクロヘキサン、デカリン(*cis,trans* 混合物)であり、NA の濃度は 0.5 mM とした。溶媒は非プロトン性の溶媒で誘電率に大きな差がなく、且つ、粘度が変わるものを選んだ。励起光源は Nd:YAG レーザーの第 4 高調波である。サンプル溶液は窒素バブリングにより十分よく脱酸素し、サンプルをフローさせて常に新鮮なサンプルを測定するよう特に注意して実験を行った。測定波長域(300-600 nm)に T-T 吸収の寄与のない波長は見つからなかったため、磁場効果はナフトキシラジカルと NA の T-T 吸収に帰属される 410 nm において、散逸ナフトキシラジカルを観測することで行った。

表 1 各溶媒の物性値と計算により求めたラジカル対寿命( $\tau_{RP}^*$ )

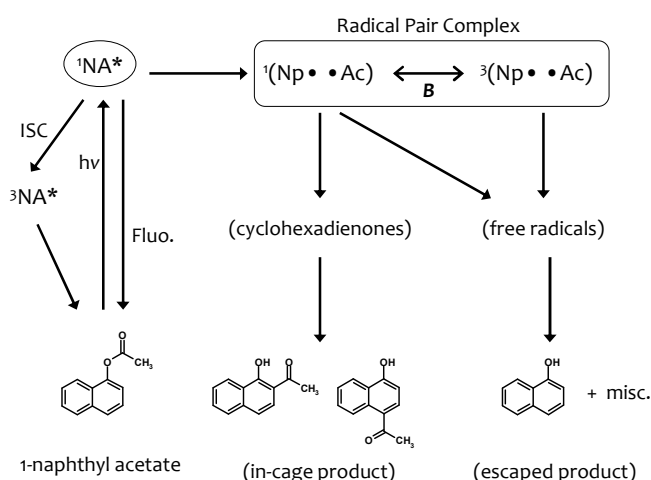
Solvent	$\eta / \text{cP}$	$\epsilon$	$\tau_{RP} / \text{s}$	$\tau_{RP}^{-1} / \text{s}^{-1}$
<i>n</i> -hexane	0.2942	1.886	3.1E-10	3.3E+9
cyclohexane	0.9750	2.023	1.0E-9	9.9E+8
Decalin	2.415	2.154	2.5E-9	4.0E+8

\* $\tau_{RP} = (r_1 + r_2)^2 / (D_1 + D_2)$ とした。拡散係数  $D_i = k_B T / 6\pi\eta r_i$ 、 $r_{i(=1,2)}$ は各ラジカルの半径である。

### 結果と考察

1-ナフトキシルラジカルの吸収強度に磁場効果が観測された(図 1)。相対ラジカル収量  $R(B) = A(t, B) / A(t, 0 \text{ T})$ は低磁場領域( $B \leq 0.01 \text{ T}$ )において磁場により抑制され、より大きな磁場領域では磁場による増大した(高磁場領域について、図 2)。また、7 T までの磁場の印加では明確な磁場効果の飽和は観測できなかった。磁場効果が非粘性均一溶媒の *n*-hexane ( $\eta = 0.2942 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ )中においても観測であったことは次のことを示している。

(1) C-O 結合開裂により生じた geminate ラジカル対は通常の拡散過程による散逸をせず、スピン変換速度( $1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  ( $B = 0 \text{ T}$ )  $\sim 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  ( $B = 7 \text{ T}$ ))と競争できる程度の寿命を持っている。(2) これまで光フリース転移反応は中間体としてシクロヘキサジエノンを経由して生成すると考えられてきたが、これは磁場効果が観測できることと矛盾している。また、観測された磁場効果は、ラジカル対錯体を仮定すれば、超微細結合機構と  $\Delta g$  機構の重ね合わせとして理解することができる。従って、本反応の初期の中間体はラジカル対錯体と考えるのが妥当である。溶媒粘度の  $R(B)$ に対する効果は、特に顕著な効果はみられなかった。これはラジカル対錯体の寿命に粘度の寄与が小さいことを示しているものと考えられる。



スキーム 1 酢酸 1-ナフチルの光フリース転移反応の反応初期中間体

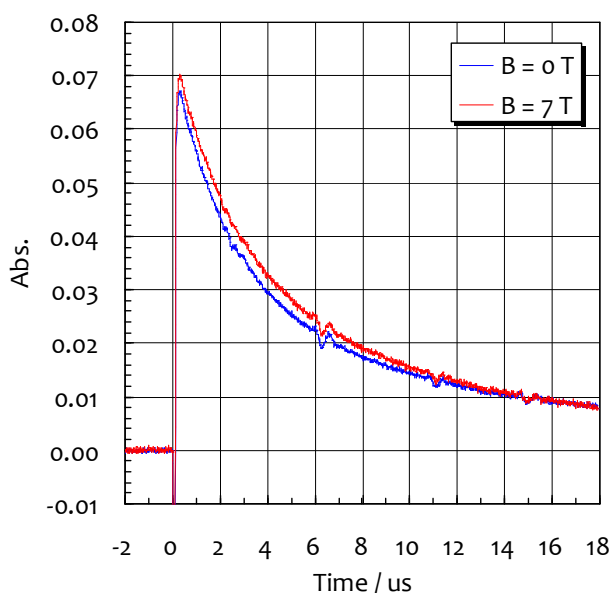


図 1 過渡吸収の時間変化(410 nm, *n*-hexane)

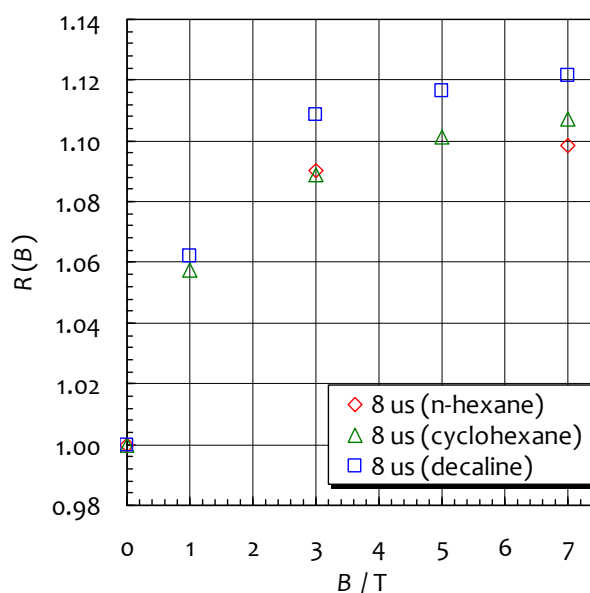


図 2 各溶媒での  $R(B)$ に対する磁場依存性