

## 光化学反応の磁場効果によるイオン液体構造の検討

(埼玉大院・理工<sup>1</sup>, 物材機構<sup>2</sup>, 理研<sup>3</sup>)浜崎 亜富<sup>1,2</sup>, 高増 正<sup>2</sup>, 坂口 喜生<sup>3</sup>, 若狭 雅信<sup>1</sup>

【序論】化学反応の磁場効果 (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. 我々が注目するラジカル対機構においては, 超微細相互作用機構 (HFCM) や $\Delta g$  機構 ( $\Delta gM$ ), 及び緩和機構 (RM) による MFE が知られ, これらについても多くの研究が行われてきた. MFE はラジカルの存在する環境などに左右され, 即ち, MFE から反応場の環境を推測することが可能であると言える.

一方でイオン液体は, 従来の分子性液体とは全く異なる特徴を持ち, 近年注目を集めている. 塩の水溶液等とは異なり, 塩のみで構成されるが, 融点が室温付近にあり, 常温において液体状態で存在している. イオン間の強い静電相互作用により高い熱的安定性を示すほか, 高粘性 ( $10^1$ - $10^3$  cP), 高極性 (アルコール程度の誘電率) といった特徴を持つ.

イオン液体はカチオンとアニオンで構成され, 液体状態でもナノクラスターのようなドメイン構造を持つとされる. その中で, 我々も既に, イオン液体中での MFE が分子性液体に比べ特異な挙動を示すことを報告した [1]. ベンゾフェノン (BP) とチオフェノール (PhSH) の光化学反応で生成するラジカル対の反応過程への MFE は  $\Delta gM$  で説明可能と考える.  $\Delta gM$  は並進拡散時間が重要であるが, 高粘性溶媒中ではラジカル対の拡散が抑制され, MFE が観測されなかった. 他方, 本反応はイオン液体の高粘性下 ( $\sim 200$  cP) でも MFE が観測され, この効果は粘性のみで説明することができなかった.

一方, RM からは, 分子回転の情報も得ることができる. 特に上記の反応系では重原子が存在することから, 高磁場領域において  $g$  因子の異方性 ( $\delta g$ ) に起因する RM の観測が期待でき, 本実験では 0-30 T の領域でイオン液体中での MFE 測定を行った.

更に, ラジカル拡散の粘性依存性を, 過渡吸収法による BP の三重項 (T-T) 吸収寿命の測定より推測し, イオン液体内での分子の挙動についても検討した.

【実験】本実験では 0-30 T の磁場下で測定を行った. 0-1.7 T では電磁石, それ以上の磁場はパルス電磁石により発生させた.

パルス電磁石には, 銅銀製コイルと 125 kJ コンデンサバンクを使用した. 磁場発生空間は直径 20 mm, 長さ 160 mm で, 3000 V の充電によりコイル中心部で 28 T の発生を確認した (使用上の最高磁場). なお, 磁場発生空間を常温で使用するため, 冷却はピッター型による水冷方式を採用した.

上記のマグネット中でのナノ秒過渡吸収測定が可能となるよう, 装置を構築した. 励起光には Nd:YAG レーザー (355 nm) を用いた. モニター光として用いた Xe フラッシュランプ光はレンズで石英製光ファイバーに集光し, マグネット中心部に設置した石英セルに導入した. 透過光も石英製光ファイバーで分光器に導き, PMT で検出した. 精度向上のため, モニ

ター光のダブルビーム化,及び構成機器のプログラム (LabVIEW) による総括制御を行った。

試料のベンゾフェノン (BP),及びチオフェノール (PhSH)の濃度は,それぞれ  $2.0 \times 10^{-2}$  M,  $1.2 \times 10^{-1}$  M, とした。溶媒のイオン液体は, N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMPA TFSI,  $\eta = 72.6$  cP (296 K)) を用いた。

【結果と考察】 Figure 1 には TMPA TFSI 中での 0 T, 1.6 T 及び 28 T 磁場印加時の吸光度の時間変化 ( $A(t)$ ) を示す。 $A(t)$  曲線は 2 成分に大別でき,早い成分は水引き抜きにより生成したラジカル対の再結合によるもの,遅い成分は散逸ラジカルの減衰と帰属した。2 T までの比較的低磁場においては,ラジカル対の再結合は大きく促進し,その後は飽和した。これはベンゾフェノンケチルラジカルと,フェニルチイルラジカルの  $g$  値の差に起因する  $\Delta g$  機構 ( $\Delta gM$ ) で説明できる [2]。さらに高い磁場では, 13 T 程度まで再結合速度は一定値で推移し,その後再び,28 T まで徐々に増加した。これは  $\delta g$  によるスピン緩和が磁場により促進した (RM) ためと考える [3]。なお,今回の様に MFE の変化が二段階に観測されたのは,初めてである。

低粘性アルコール系溶媒中では  $\Delta gM$  の観測が期待できるが,その状況下では一般的に分子の回転相関時間は短く, RM は観測されない [2]。  $\Delta gM$  が観測される環境で RM の出現が知られるのは SDS 等のミセル水溶液中のみである [3], [4]。イオン液体はミセルと類似の構造を持ち,回転相関時間もそれに準ずることが予想される。

Figure 2 には, BP の T-T 吸収の寿命 (630 nm) の温度変化を示す。見かけの寿命は温度上昇に伴う粘性の低下の影響を受け,顕著に単寿命化した。本反応の MFE は,粘性の上昇に伴い,約 200 cp 程度まで徐々に大きくなることが確認されており,今回の結果と合わせ,全体的な粘性の変化がマイクロ環境にも大きな影響を与えていることが示唆された。

当日は以上の現象を踏まえ,イオン液体構造について更に議論を行う。

- [1] M. Wakasa, *J. Phys. Chem. B* in press (2007).
- [2] M. Wakasa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9191, (1995).
- [3] A. Hamasaki *et al.*, *Mol. Phys.* **104**, 1765, (2006).
- [4] M. Wakasa *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **215**, 631, (1993).

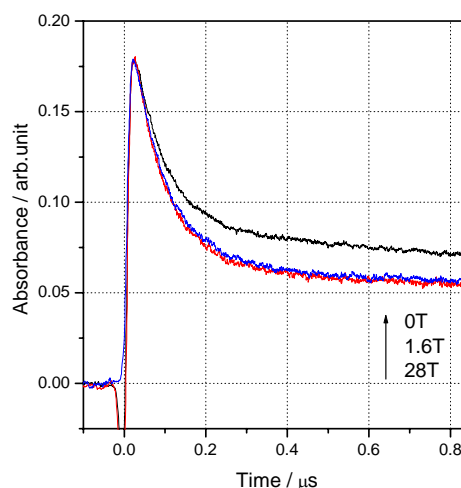


Figure 1,  $A(t)$  curves observed in ionic liquid at 380 nm

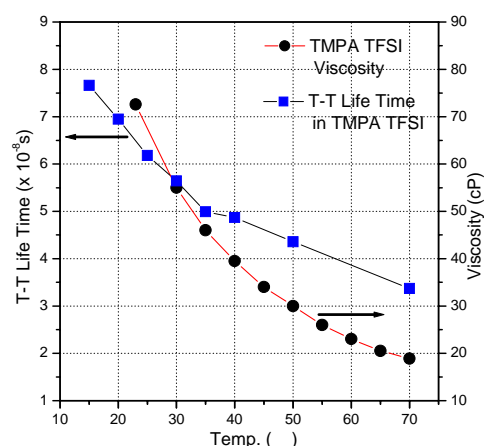


Figure 2, Temperature dependence of viscosity of TMPA TFSI and lifetimes of the triplet BP (630 nm).