

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 (2)

(埼玉大院・理工) ○前山 智明, 若狭 雅信

【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“カゴ”として用いて、光化学反応に対する磁場効果を検討した。“カゴ効果”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。カゴ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、そのカゴ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、均一なカゴ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出来る。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）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 **1** (XO, 1 mM) およびキサントレン **2** (XH₂, 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 **1** と **2** 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 (¹XO*) は、速やかに項間交差して励起三重項 XO (³XO*) となる。³XO* は XH₂ から水素を引き抜いて三重項ラジカル対 (³RP) を生成するが、三重項であるために結合できずに散逸して、散逸生成物 (**1** と **2** とのカップリング生成物 XOH-XH, **1, 2** それぞれの二量体 XOH-XOH, XH-XH) が生成する。一方、散逸するよりも速くスピン変換が起こり ¹RP となると再結合が可能となり、カゴ生成物 (XOH-XH) が生成する。なお、³XO* 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 (カゴ生成物) などが生成する。

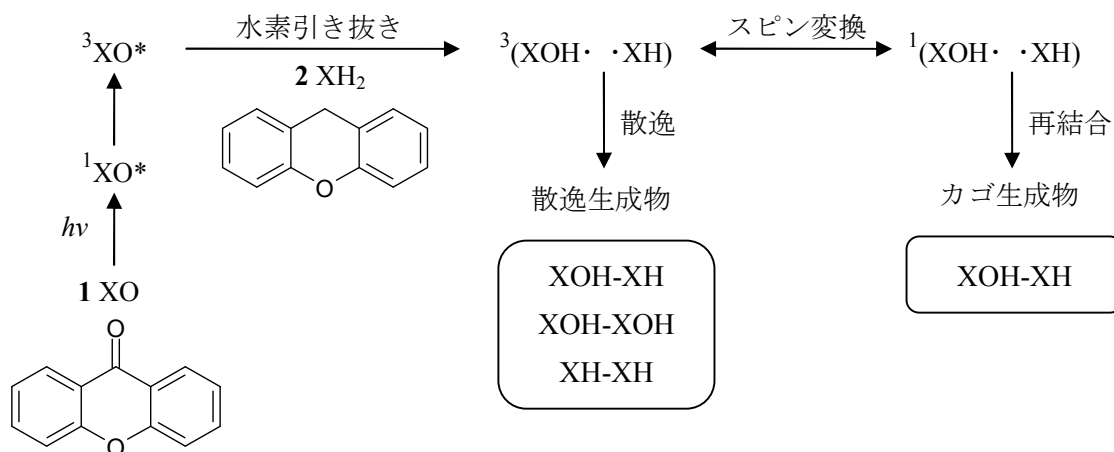


図 1 XO による XH₂ からの水素引き抜き反応の概略

MCM-41 細孔を用いた、この反応に対する磁場効果は、0.5 T までは岡寄らが [1]、それ以降 1.5 T までは我々がすでに報告している [2]。図 2 に我々が以前報告した、1.5 T 磁場印加時の各生成物に対する磁場効果を示す。散逸生成物 (XOH-XOH および XH-XH) が増加し、カゴ生成物 (XOH-R'OH) が減少していることから、磁場印加により ^3RP から ^1RP へのスピン変換が抑制されたといえる。また、図 3 に XOH-XOH の磁場効果の磁場依存性を示す。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、その後も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、1 T 以降では磁場効果が減少に転じることが示唆された。これは緩和機構による磁場効果の反転としては比較的低磁場である。

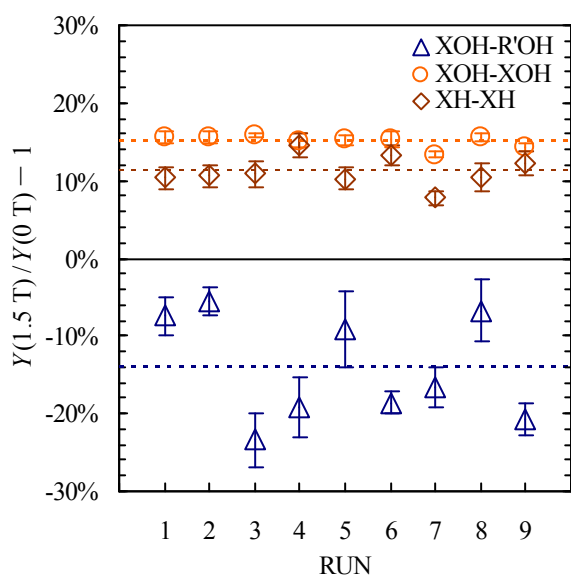


図 2 各生成物の磁場効果 (1.5 T)

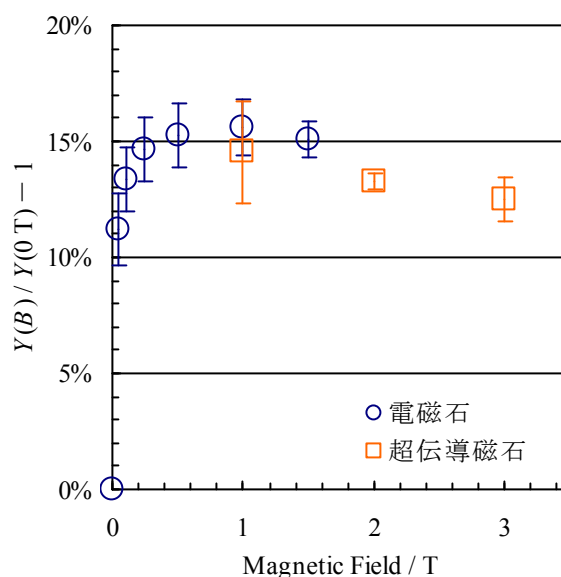


図 3 XOH-XOH の磁場依存性

今回、磁場効果の反転が確かなものであることを確認するために、超伝導磁石を用いてより強磁場での磁場効果を測定した。3 T までの XOH-XOH の磁場依存性を図 3 (□) に示す。1 T での磁場効果の大きさは、電磁石、超伝導磁石のいずれを用いた系においてもほぼ同じであった。より強い磁場での測定結果から、磁場効果は減少する傾向があることが支持された。

比較的低磁場での磁場効果の反転の原因は、MCM-41 細孔によってラジカルの回転が制限されるために g 値の異方性による緩和が促進したためと考えられる。そこで、より回転が制限されると考えられる、小さな細孔径 (1.7 nm) を有する MCM-41 を用いた磁場効果の結果についても併せて議論する。

【文献】

- [1] Y. Konishi, M. Okazaki, K. Toriyama, T. Kasai, Nanotube Effect on a Liquid-Phase Photoreaction in Mesoporous Silica, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9101 (2001).
- [2] 前山・若狭, 「メソポーラスシリカ MCM-41 細孔内の光化学反応に対する磁場効果」, 日本化学会第 87 春季年会, 4G2-06, 大阪 (2007)