

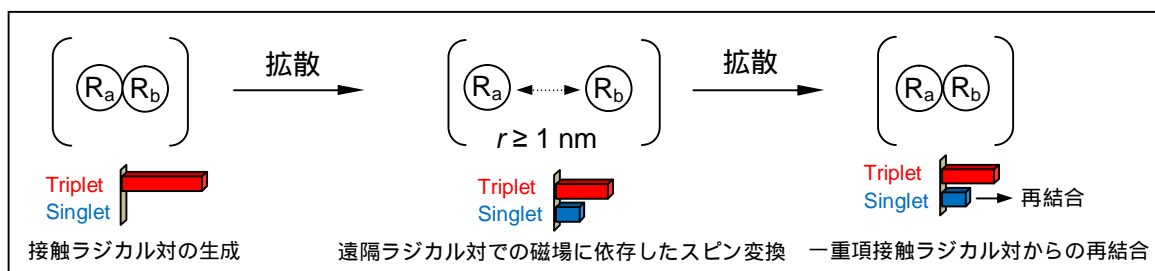
イオン液体中での光化学反応によって生成するラジカル対の拡散運動

(埼玉大院・理工) 矢後友暁、濱崎亜富、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[1,2]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TMPA TFSI) 中では、粘度 (η) 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。しかし、TMPA TFSI と同様の粘度 ($\eta = 55$ cP) を持つアルコール溶媒中では、磁場効果はほとんど観測されず、TMPA TFSI 中で観測された大きな磁場効果は、イオン液体のマクロな粘性では説明できないことがわかった。これらの結果をもとに、我々はイオン液体中の化学反応モデルとして Cage モデルを提唱してきた。これは、光化学反応が溶媒によって形成される籠 (Cage) 中で効果的に進行するため、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。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、Cage モデルの妥当性を検討した。

【光化学反応に対する磁場効果】光化学反応に対する磁場効果は、量子力学的な原理に基づいている。不対電子をもった二つの分子 (ラジカル) 間で化学結合が形成される場合、不対電子スピンの向きが異なっている (一重項状態) 必要がある。二つの不対電子スピンの向きがそろっている (三重項状態) 場合には、Pauli の排他原理により化学結合が形成されない。図 1 に、励起三重項状態のベンゾフェノン ($^3BP^*$) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応の反応収量に対する磁場効果の原理 (Δ_g 機構) を示す。磁場効果は以下の段階をふんで発現する。

- (1) 水素引き抜き反応により、二つのラジカルが近接した接触ラジカル対が生成する。反応の前駆体が励起三重項状態であるため、接触ラジカル対のスピン状態は純粋な三重項である。このような、二つのラジカルが近接した状態では、不対電子スピンの向きが強く相関しておりスピン状態は変化せず、Pauli の排他原理より再結合反応も進行しない。
- (2) 溶液中の拡散運動によりラジカル間の距離は徐々に離れていき、遠隔ラジカル対 (ラジカル間距離 $r \geq 1$ nm) が生成する。遠隔ラジカル対においては、不対電子スピン間の相関が弱く、外部磁場によってラジカル対のスピン状態が変化する。この反応系においては、三重項のラジカル対の一部が、磁場印加により一重項のラジカル対に変換される。

図 1 Δ_g 機構による磁場効果の原理。

(3) その後、溶液中の拡散運動により二つのラジカル間の距離が小さくなると、再結合反応が進行する。再結合反応は一重項ラジカル対のみから進行し、遠隔ラジカル対でのスピン変換を反映する。そのため、反応収量に対する磁場効果が発現する。一方で、拡散運動によりラジカル対は散逸し、孤立ラジカルとなる。

この原理から、磁場効果の大きさが、溶液中でのラジカルの拡散運動に強く依存することが分かる。例えばラジカルの拡散が速く、磁場によるスピン変換速度よりラジカル対の散逸速度が速ければ、磁場効果は発現しない。大きな磁場効果は、ミセル中などナノメートル程度の空間にラジカル対の拡散が束縛されている反応系において観測されている。これは、遠隔ラジカル対でのスピン変換と接触ラジカル対からの再結合反応が効率よく起こるためである。

【結果と考察】図 2 にイオン液体中 (BP-PhSH 系) で、実際に観測された磁場効果を示す。磁場効果は、ナノ秒過渡吸収測定によって、ベンゾフェノンケチルラジカル (BPH \cdot) の収量を評価することによって得た。印加磁場の増加に伴い、BPH \cdot の収量は減少した。これは、三重項ラジカル対が磁場印加により一重項ラジカル対に変換されたためである。また、この BPH \cdot の収量の減少は、1 T 程度で飽和した。通常の均一溶媒中では、20-30 T 程度の磁場で磁場効果が飽和することが知られている[3]。1 T 程度での磁場効果の飽和は、イオン液体中で磁場によるスピン変換および再結合反応が非常に効率よく起こっていることを示している。10-30 T 領域での BPH \cdot の収量の減少は緩和機構によるものと考えられる。

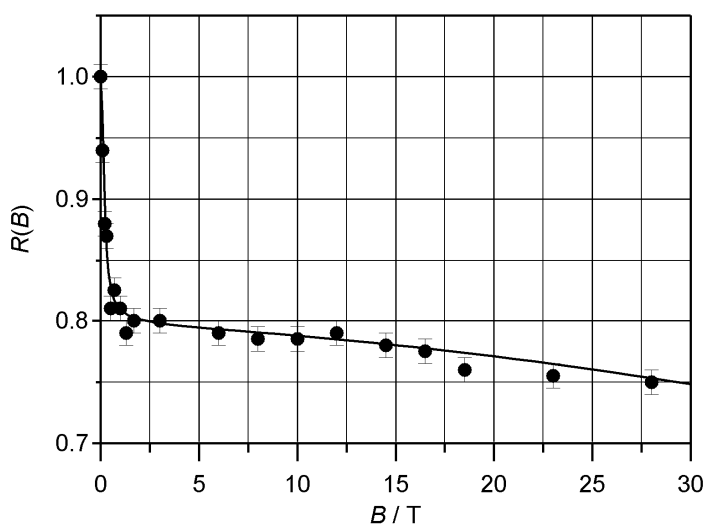


図 2 : 励起三重項状態のベンゾフェノン ($^3BP^*$) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応の反応収量に対する磁場効果 (黒丸)。データは磁場がない条件での収量に規格化されている。実線は SLE 計算によるシミュレーション。

得られた実験結果を SLE 計算によりシミュレーションした。SLE 計算においては、ラジカル対の拡散運動、スピンドイナミクスおよび再結合反応を考慮した。ラジカル対の拡散運動は単純なブラウン運動と仮定し、球形の Cage からある確率でラジカル対が散逸するモデルを用いた。スピンドイナミクスおよび再結合反応に関与するパラメータは既知であるため[4]、SLE 計算におけるフィッティングパラメータは、Cage からの散逸する確率および Cage の大きさである。図 2 の実線で示されるように得られた実験結果は、SLE 計算により再現された。この磁場効果は、Cage がいない条件 (均一溶媒モデル) では、再現できず、イオン液体の高い粘性の効果のみでは説明できないことが確認された。SLE 計算より、イオン液体中ではラジカル対の拡散が Cage 効果により、強く抑制されていることが明らかになった。詳細は当日議論する予定である。

[1] M. Wakasa *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 9434. [2] Hamasaki et al. *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 3375.
 [3] Wakasa et al. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9191. [4] Hamasaki et al. submitted to *J. Phys. Chem. B*.