

磁場効果をプローブとしたイオン液体とミセル水溶液の局所構造の比較

(埼玉大院理工) ○田中 深雪・矢後 友暁・若狭 雅信

【序】ここ30年間の研究により反応中間体としてラジカル対が生成する化学反応は外部磁場により制御できることが明らかにされた。¹⁾ 励起三重項経由の光化学反応を考えると、光照射の結果起こる電子移動反応、結合の開裂や分子間反応により生じた三重項ラジカル対は、①拡散し散逸ラジカル

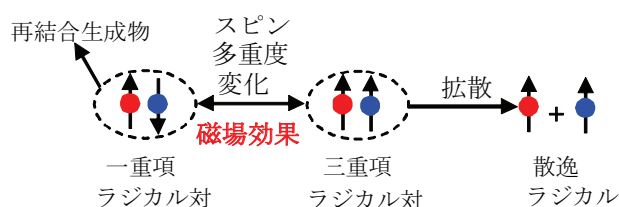


図1. 磁場効果のメカニズム

となるか、②スピン多重度が増加し、一重項ラジカル対を経て再結合生成物となる (図1). ここで、外部磁場はスピン多重度変化の速度を変える。よって、溶液中では、三重項ラジカル対のスピン多重度変化と拡散の競合の結果として、散逸ラジカル収量に対する磁場効果を観測することができる。しかし、低粘性の溶媒中では、ラジカル対の拡散が非常に速いため、磁場の印加による散逸ラジカル収量の変化は小さい。一方、ミセル水溶液中では、ミセルのケージ効果によりラジカル対の拡散が抑制されるため、散逸ラジカル収量には大きな磁場効果が現れる。このように、光化学反応に対する磁場効果はラジカル対のまわりの反応環境を鋭敏に反映する。そこで、我々は磁場効果 (MFE) をプローブとした反応場観測の手法を MFE プローブと名付け研究を進めている。

今回、この MFE プローブを用いて、最近注目を集めているイオン液体の局所構造について研究した。我々は、これまでベンゾフェノン (BP) のチオフェノール (PhSH) からの水素引き抜き反応を用い、イオン液体中と分子性溶媒中で観測される磁場効果を比較することで、イオン液体中にはミセルの様な局所構造が存在することを実験および SLE 解析により示した。²⁾ この結果から、イオン液体中とミセル水溶液中で観測される磁場効果の比較に興味を持たれる。そこで、本研究では、ミセル分子から水素引き抜き反応を起さないチオベンゾフェノン (TBP) を合成して、PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果をプローブとし、イオン液体とミセル水溶液中の局所構造の実験的な比較を試みた。

【実験】0-1.7 T の磁場下で、ナノ秒過渡吸収法により、TBP の PhSH からの水素引き抜き反応 (図2) の散逸ラジカル収量に対する磁場効果を、イオン液体 (*N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA)), および硫酸ドデシルナトリウム (SDS) ミセル水溶液中において観測した。

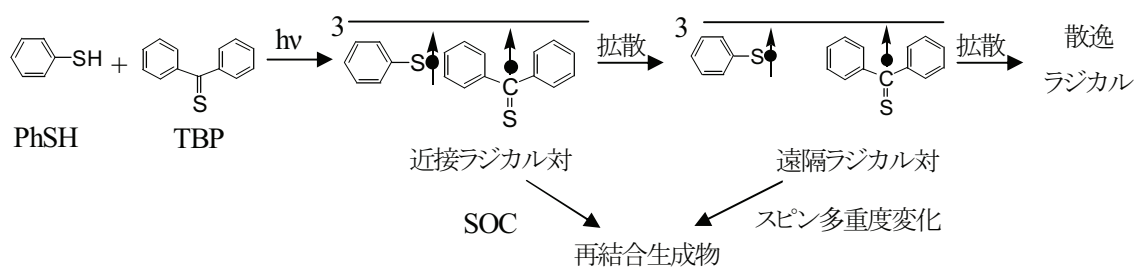


図2. TBP の PhSH からの水素引き抜き反応

【結果と考察】イオン液体中, TBP の PhSH からの水素引き抜き反応により生じた, チオベンゾフェノンチオケチルラジカル (380 nm) の 0 T および 1.7 T での減衰の時間変化を図 3 に示す. 1.7 T の磁場印加により, 9 % の散逸ラジカル収量の減少が観測された. また, 磁場効果の機構を明らかにするために, 種々の磁場下で, 相対散逸ラジカル収量 ($R(B)=Y(B\ T)/Y(0\ T)$) を測定したところ, $R(B)$ は $B = 0.6\ T$ までは磁場の増加に伴い減少し, $B > 0.6\ T$ では飽和するという磁場効果 (図 4) が観測された. 得られた磁場依存性から, イオン液体中で観測された磁場効果は Δg 機構によるものと解釈できる.

一方, SDS ミセル水溶液中では, 磁場の印加による散逸ラジカル収量の変化は観測されなかった (図 4). ミセル水溶液中では大きな磁場効果が観測されるというこれまでの多くの報告¹⁾と異なる本結果を, 我々は, 硫黄原子の大きなスピン-軌道相互作用 (SOC) による磁場効果の消失と解釈した (図 2). 以前, 我々は, BP の PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果の溶媒粘度依存性を検討することにより, 高粘性 (55 cP) 溶媒中では近接ラジカル対の拡散が抑制されるため, SOC による一重項-三重項ラジカル対の混合が起こり, 磁場効果が消失することを報告した.²⁾ 本研究で用いた TBP は硫黄原子を含むため, BP よりも SOC の効果は大きく, ミセル内部の微視的な粘度 (15 cP) 程度^{3,4)}でも磁場効果が消失する可能性が考えられる.

ミセル水溶液中では消失した磁場効果が, イオン液体中では消失せず観測されたという結果は, イオン液体の局所構造内での分子の拡散は, ミセル内部の分子の拡散よりも速いことを示している. よって, イオン液体の局所構造内の微視的な粘度は, ミセル内部の微視的な粘度 (15 cP) よりも小さいことを実験的に示唆する. 今後, ミセル内部の微視的粘度と磁場効果の相関についてさらに検討し, イオン液体およびミセルの局所構造内に存在するラジカル対周囲の反応環境について議論する予定である.

【文献】

- 1) U. E. Steiner, and T. Ulrich, *Chem. Rev.*, **89**, 51(1989)
- 2) A. Hamasaki, T. Yago, T. Takamasu, G. Kido, and M. Wakasa, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3375(2008)
- 3) N. J. Turro, M. Aikawa, and A. Yekta, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 772(1979)
- 4) Y. Fujiwara, Y. Taga, T. Tamonari, Y. Akimoto, T. Aoki, and Y. Tanimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 237(2001)

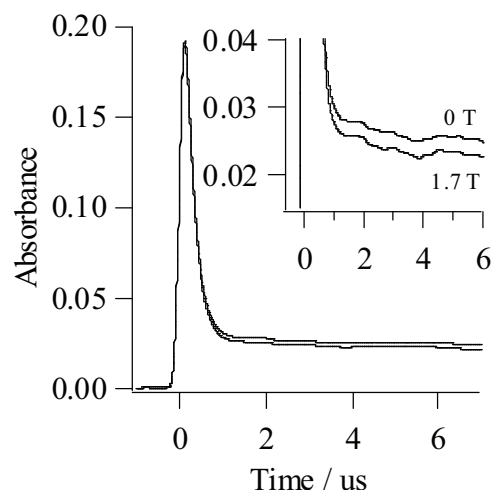


図 3. 380 nm における PhSH (200 mM) を添加した TBP (2 mM) の TMPA TFSA 溶液の吸光度の時間変化

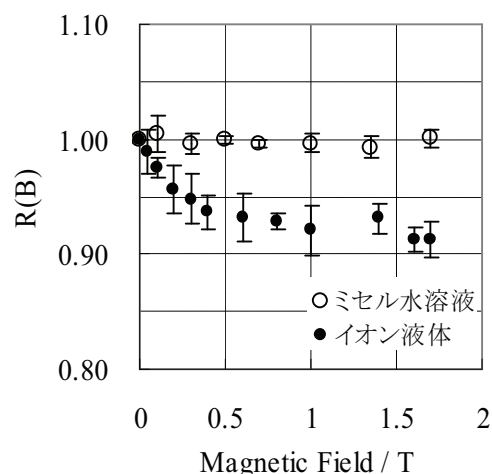


図 4. イオン液体およびミセル水溶液中における TBP の PhSH からの水素引き抜き反応に対する磁場効果