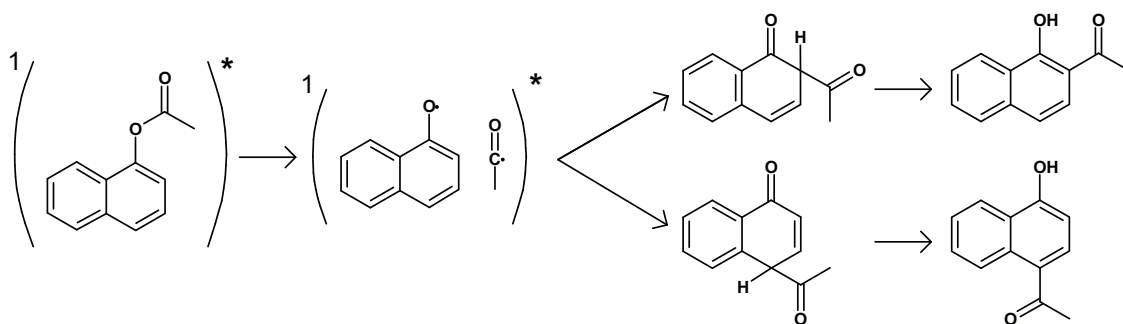


1P028

磁場効果をプローブにした光フリース転移反応のラジカル中間体の検討

(埼玉大院・理工*, 物材研**) ○神戸 正雄*, 高増 正**, 若狭 雅信*

【序】酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応は一重項励起状態からの光開裂により生成するラジカル対を経由した光化学反応として知られている(Sc.1)。光フリース転移反応はシクロヘキサジエノン中間体を経て、最終生成物である置換フェノールを与えると考えられている。磁場はラジカル対のスピンの変換にのみ選択的に影響を及ぼすため、磁場を用いればラジカル対に焦点を当てた研究が可能である。過去に本反応の磁気同位体効果がアセトニトリル中において生成物分析により報告されているが、均一溶媒中の反応で、しかも一重項励起状態を前駆体としている点で非常に興味深い反応系である[1]。このような反応の反応中間体の動的挙動について磁場効果を用いて研究することは意義がある。また、磁場による影響を受けるラジカル対の一重項-三重項間のスピンの変換速度を磁場の関数として用いることで、ラジカル対の寿命についても研究することができる。本研究において磁場効果の機構解明をより確かなものとするため、超伝導磁石(~7 T)を用いたナノ秒過渡吸収測定装置をあらたに構築し、ナノ秒過渡吸収法を用いて本反応の磁場効果の直接観測を行った。本研究の目的は、酢酸-1-ナフチルの光フリース転移反応の初期中間体について磁場効果をプローブとして検討することである。



Sc. 1

【実験】酢酸-1-ナフチル(0.50 mM)を無極性均一溶媒中、室温にてレーザー励起(266 nm)により過渡吸収スペクトルを測定した。また、無磁場または磁場中において過渡吸収を測定した。磁場効果に対する溶媒粘性の効果を探るため、*n*-hexane、cyclohexane、decalin (*cis/trans* 混合物)を溶媒とした[2]。散逸 1-ナフトキシルラジカルの過渡吸収について磁場効果の磁場依存性を測定した。

【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)。散逸ラジカル収量は低磁場領域($B \leq 0.01$ 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。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つた。磁場効果が非粘性均一溶媒の *n*-hexane 中において観測可能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結合開裂後、数十ピコ秒程度で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[3]。さらに、**decalin** 中においても磁場効果が観測できたことは、ラジカル対の寿命が溶媒粘性による支配されない、または、支配が弱いことを示唆している。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り、ラジカル対錯体から溶媒への散逸は錯体の寿命によると考えられる。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 Δg 機構の重ね合わせとして理解することができる。本研究において、磁場効果をプローブとすることで **geminate** ラジカル対がシクロヘキサジエノンを直接与えるのではなく、ラジカル対錯体のような中間体が最初に生成することがわかった。さらに、ナノ秒程度の寿命を持つことがわかった。

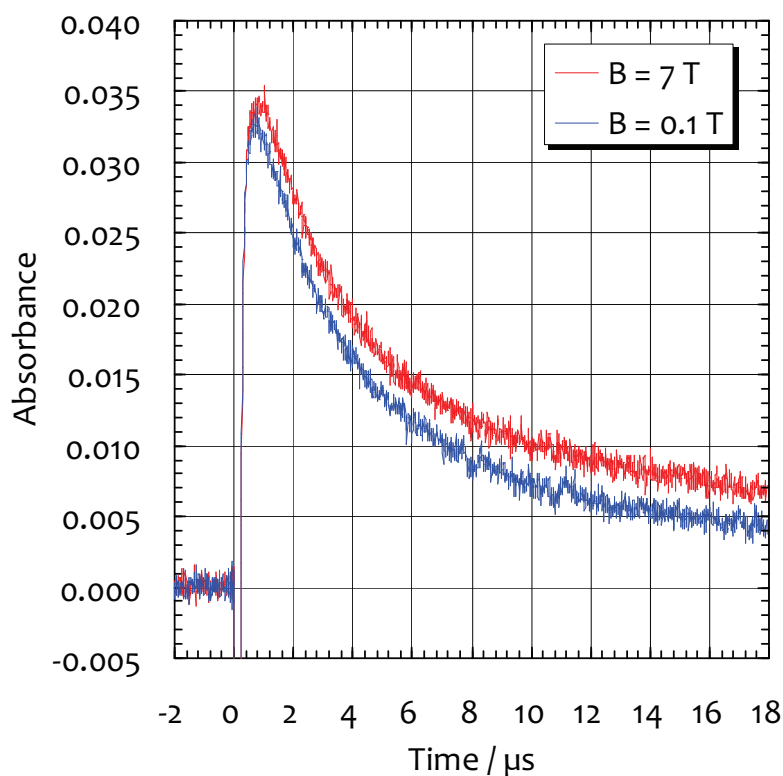


図 1 過渡吸収の時間変化 (380 nm, $B = 0.1, 7.0 \text{ T}$, *n*-hexane 中, r.t.)

[1] R. Nakagaki *et al.* *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 3222.

[2] *n*-hexane、cyclohexane、decalin の粘度はそれぞれ 0.294、0.975、2.42 mPa s である。

[3] S. Lochbrunner *et al.* *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 11634.