

イオン液体中でのベンゾフェノンによる

水素引き抜き反応に対する磁場効果

(埼玉大院・理工¹, 物材機構²) ○岡田 倫英¹, 矢後 友暁¹, 高増 正², 若狭 雅信¹

【序】イオン液体はアニオンとカチオンからなる液体で、不揮発性、電気伝導性、安定性などの特異な物性によりグリーンケミストリー、電気化学、ナノ化学などの多くの分野で注目されている液体である。近年、イオン液体は様々な研究から通常の有機溶媒と異なり、局所構造が存在するとの報告があるが、まだその詳細は明らかにされていない。

光反応に対する磁場効果は、反応中間体ラジカル上の不対電子スピンと外部磁場が相互作用することによって生じる現象である。すでに我々の研究室ではベンゾフェノン(BP)とチオフェノール(PhSH)間の水素引き抜き反応における磁場効果の研究で、イオン液体中にミセルの様なドメイン構造が存在することを提唱した^{1),2)}。本研究ではイオン液体のより詳しい知見を得ることを目的とし、BPとフェノール(PhOH)との反応について検討した。PhOHはPhSHと分子サイズが非常に近いが、その反応速度と磁気的なパラメータが大きく異なる。したがって観測される磁場効果が異なることが予想される。そこで、本研究ではイオン液体(*N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammoniumbis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TMPA TFSA))中で光励起した励起三重項ベンゾフェノン(³BP*)によるPhOHからの水素引き抜き反応に対する磁場効果を、0-25 Tの磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

【実験】低磁場領域では電磁石、高磁場領域では水冷式ビッター型パルスマグネットをそれぞれ組み込んだ、ナノ秒過渡吸収装置を用いた。プローブ光はキセノンフラッシュランプを用い、励起光はNd:YAGレーザーの第3高調波(355 nm)を用いた。TMPA TFSIにBP(20 mM)とPhOH(110 mM)を溶かし、Arバブリングした後にマグネット内に置かれた石英セルに導入した。

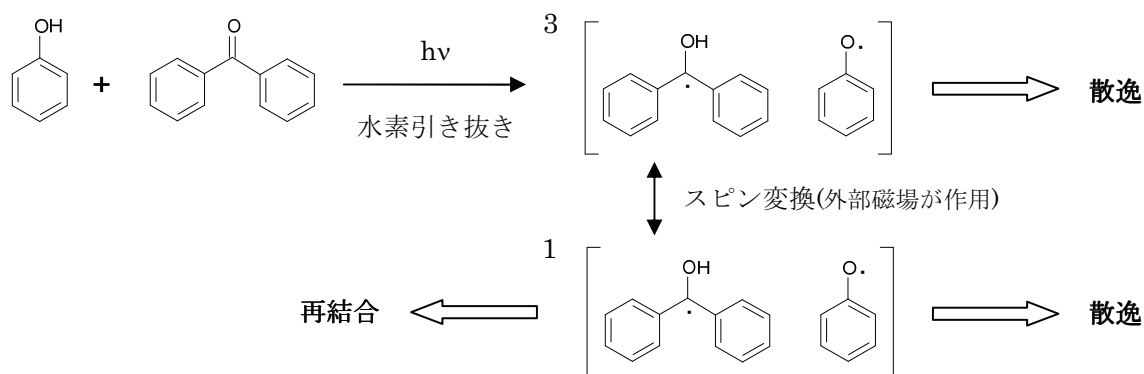


図1 BPのPhOHからの水素引き抜き反応

【結果と考察】図2はTMPA TFSA 中でのBPの光励起により生じた $^3\text{BP}^*$ と、水素引き抜き反応により生じたベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の吸収の時間変化を示している。この図が示すように、24.8 Tの磁場を印加することでラジカル収量の減少を確認した。図3は各磁場での相対散逸ラジカル収量 $R(B)=Y(B \text{ T})/Y(0 \text{ T})$ を測定したものである。まず低磁場領域では散逸ラジカル収量は増加するが、0.8 T以上では磁場強度の増加とともに減少し、その後飽和した。 $R(B)$ が0.92程度で飽和していることは、BPKとフェノキシラジカルの再結合速度が遅いため再結合する前に散逸してしまうためと考えている。このラジカル収量の増加は hyperfine coupling 機構、その後の減少は Δg 機構による磁場効果である。通常、重原子を含まない系でのラジカル対が束縛されるような条件では、磁場効果は一般に緩和機構である。現在、この実験結果を再現するためにラジカルを束縛するケージモデルを取り入れた Stochastic Liouville Equation (SLE) による数値解析を行っている。

BPとPhSHにおける磁場効果のSLE解析の報告³⁾と比較検討し、これらの結果を含め、イオン液体中でのラジカルがうける反応場の影響について報告する。

【文献】

- 1) Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9434-9436.
- 2) Hamasaki, A.; Yago, T.; Takamasu, T.; Kido, G.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3375-3379
- 3) Wakasa, M.; Yago, T.; Hamasaki, A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10559-10561

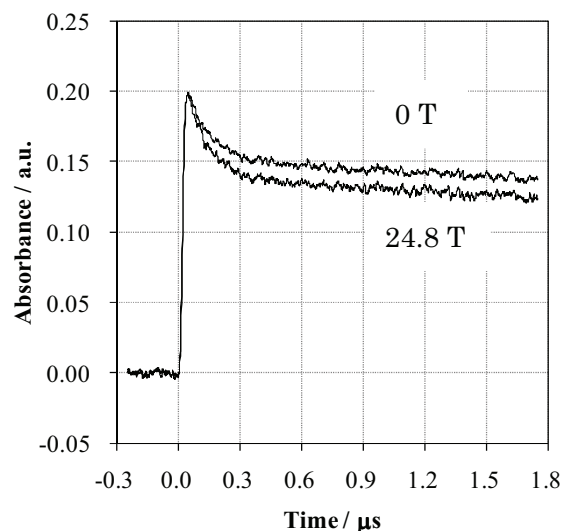


図2 545 nmにおける $^3\text{BP}^*$ (初期の速い減衰成分)とBPK(遅い減衰成分)の吸光度の時間変化

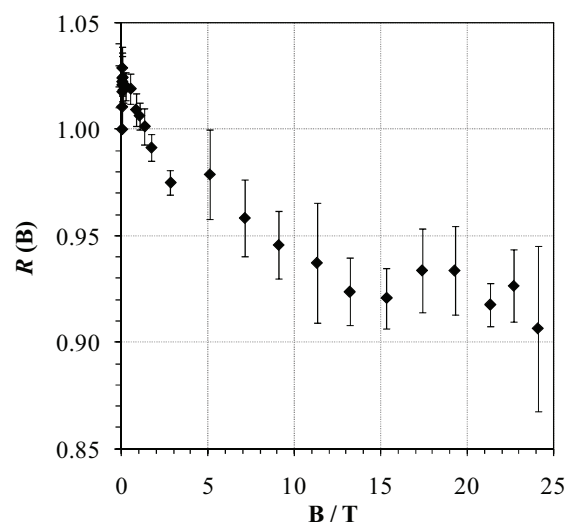


図3 散逸ラジカル収量の磁場依存性