

MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究

(埼玉大学院・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

【序論】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(MFE)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り MFE は反応場に強く依存するので、反応場を評価できるプローブとして用いることができる。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 MFE の研究で、イオン液体中に局所構造が存在することを提唱した^{1),2)}。本研究では重原子を含まない系における励起三重項ベンゾフェノン(³BP*)とフェノール(PhOH)の水素引き抜き反応に対する MFE を検討し、アルキル鎖長が異なるイオン液体中を用いアルキル鎖長が反応場に対してどのような影響を与えるのかを調べることを目的とする。

【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。イオン液体に BP(20 mM)と PhOH(110 mM)をそれぞれ溶かして、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、0-25 T の磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

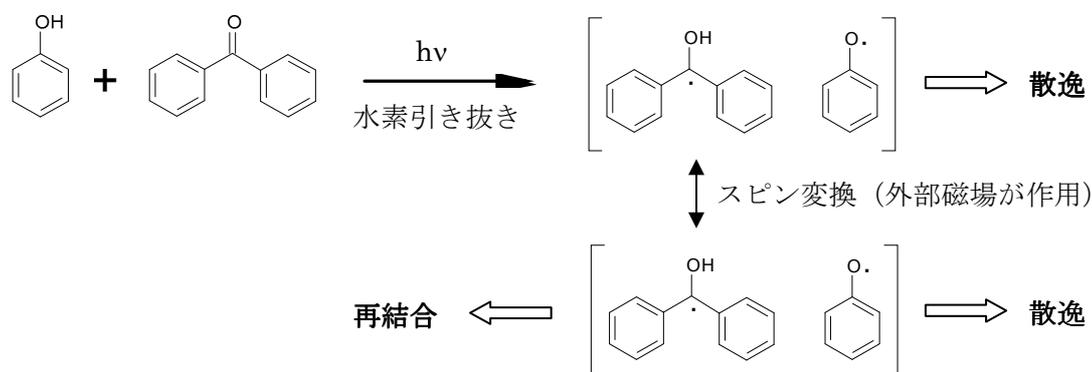


図1 BP と PhOH の光化学反応

【結果と考察】図 2 はイオン液体 N,N,N -Trimethyl- N -propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (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、25 T の磁場を印加することで 13% のラジカル収量の減少を確認した。よりアルキル鎖長の長いイオン液体 N,N,N -Trimethyl- N -octylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMOA TFSA) 中で 25 T の磁場を印加した場合は約 10% のラジカル収量の減少を確認した。図 3 に BPK の低磁場領域における相対散逸ラジカル収量 $R(B) = Y(B \text{ T}) / Y(0 \text{ T})$ を各イオン液体中で測定したものを示す。TMPA TFSA 中では 2 % ほど増加 (hyperfine coupling 機構) したのち減少 (Δg 機構) し、TMOA TFSA 中では 5 % と大きく増加し、より高磁場で $R(B)$ の減少を確認した。

TMOA TFSA 中の方がラジカル対の束縛が強いため hyperfine coupling 機構の寄与が大きくなったと考えられる。このことからアルキル鎖長が長くなることで局所構造の束縛が強くなることが示唆される。

当日は、高磁場までの磁場依存性とアルキル差長が局所構造に与える影響についても詳しく議論する。

【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

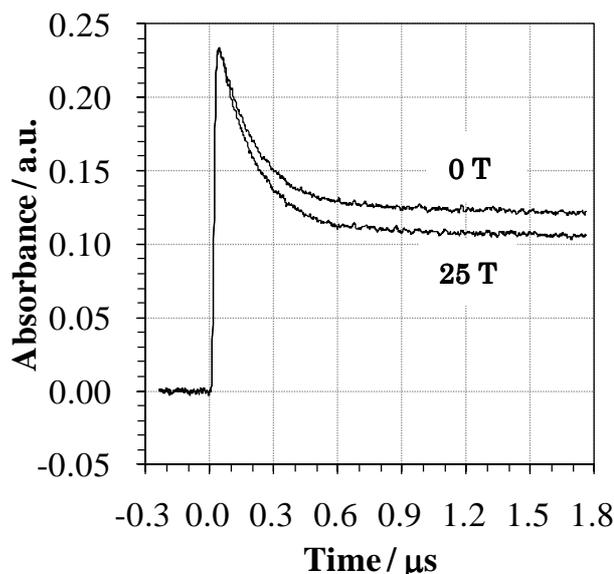


図 2 545 nm における $^3\text{BP}^*$ (初期の速い減衰成分) と BPK (遅い減衰成分) の吸光度の時間変化

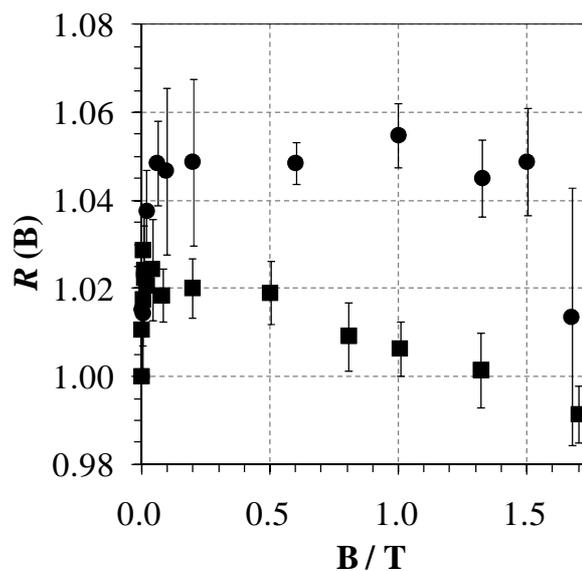


図 3 BPK の磁場依存性 (●:TMPA TFSA 中、■:TMOA TFSA 中)