

# プロジェクト名: 化学反応の磁場効果をプローブとした液体の構造に関する研究

プロジェクト代表者: 若狭 雅信 (理工学研究科・教授)

## 1 はじめに

均一に見える液体も、分子が反応するナノサイズの領域に注目して、反応が起こるナノ秒の時間領域で観測すると、非常に不均一であることがわかってきた。本研究では、ナノ空間での2つの電子スピンの相互作用により引き起こされる化学反応の磁場効果をプローブとして、種々の液体（アルコール、ミセル、イオン液体）の構造を、ドメイン（部分構造）のサイズと形、寿命、マイクロ反応場の粘性、拡散速度（ケージとしての強さ）に注目して研究した。

## 2 結果と考察

(1) イオン液体中でのベンゾフェノン(BP)によるチオフェノール(PhSH)およびフェノール(PhOH)からの水素引き抜き反応に対する磁場効果

TMPA TFSA などのイオン液体中では、そのマクロ粘性だけでは説明できない異常に大きな磁場効果を示し、また特異な磁場依存性を示す。統計リュービル方程式(SLE)を用いた解析の結果、図1に示すような、ドメイン(ケージ)構造が示唆された。ケージ半径は2 nm程度であり、特筆すべき点はその内部のマイクロ粘性が、マクロ粘性に比べて遥かに小さく1~2 cPであることがわかった。初期の解析では、計算を簡便化するために球形モデルを用いたが、2次元構造やカラム状構造のモデルを用いて解析を行ったが、球形モデルでスキンの厚みを持たせたモデルの方がより適切であることがわかってきた。また、反応性が異なる(再結合が遅い)PhOHを用いて同様の実験を行っても、同じケージモデルで磁場効果は説明でき、再結合速度も妥当な値になった。

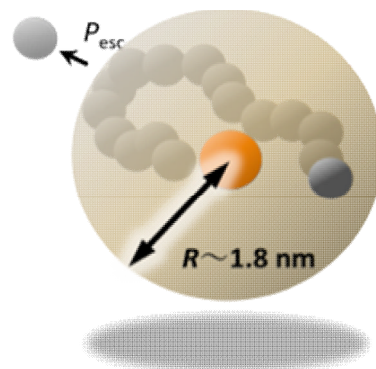
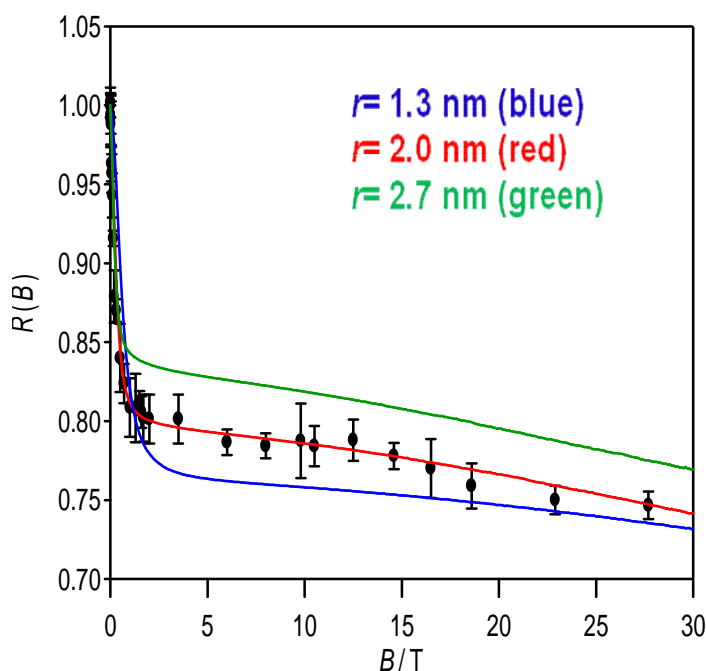


図1. TMPA TFSA 中での磁場依存性と SLE に解析結果

ラジカルの再結合が遅い PhOH との反応では、ケージの寿命を見積もることができる。図2に、磁場効果の立ち上がりを示した。磁場効果はラジカルが対で存在しないと起こらないので、ラジカルの反応性が低い場合、磁場効果の起きている時間がケージの寿命と見なすことができる。そこで、図の立ち上がり部分の解析から、磁場効果の立ち上がりの寿命は 156 ns と求まった。この値は励起三重項 BP の寿命に対応するため、ケージの寿命は少なくとも 160 ns より長くないことがわかった。

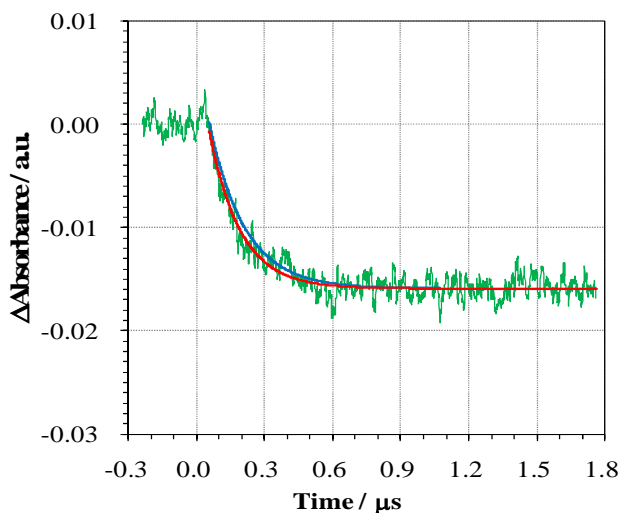


図2. TMPA TFSI のケージ寿命の見積もり（磁場効果の立ち上がり時間：156 ns）

## （2）チオベンゾフェノンのチオフェノール（PhSH）からの水素引き抜き反応に対する磁場効果

チオベンゾフェノン水素引き抜き反応の磁場効果をアルコール中と SDS ミセル中で検討した。アルコール中では、硫黄原子の重原子効果により、粘性が高くなると磁場効果は小さくなり、20 cP 程度以上では消失した。一方、ミセル溶液は、そのバルク粘性が 2-5 cP 程度あるにもかかわらず、磁場効果は観測されず、磁場効果の結果からそのマイクロ粘性は 20 cP 以上でることがわかった。

## 3 論文

(1) Tomoaki Yago, Masao Gohdo, Masanobu Wakasa, Ethanol Concentration Dependence of Photo-induced Charge Separation Reaction between Zinc Tetraphenylporphyrin and Duroquinone Studied by Laser Flash Photolysis, Chem. Lett., 38, 880-881 (2009). (2) Masanobu Wakasa, Tomoaki Yago, Atom Hamasaki, Nano-scale Heterogeneous Structure of Ionic Liquid as Revealed by Magnetic Field Effects, J. Phys. Chem. B, 113, 10559-10561 (2009). (3) Miyuki Tanaka, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, Primary Photochemical Process of Thiobenzophenone as Studied by Laser Flash Photolysis, Chem. Lett. 38, 1086-1087 (2009). (4) Masao Gohdo, Masanobu Wakasa, Reexamination of the Photochemical Primary Process of Photo-Fries Rearrangement Reaction as Studied by MFE Probe, Chem. Lett., 39, 106-107 (2010).