

イオン液体中での光化学反応と磁場効果^{1,2)}

Photochemistry and Magnetic field effects in ionic liquids

プロジェクト代表者: 若狭 雅信 (理工学研究科・教授)

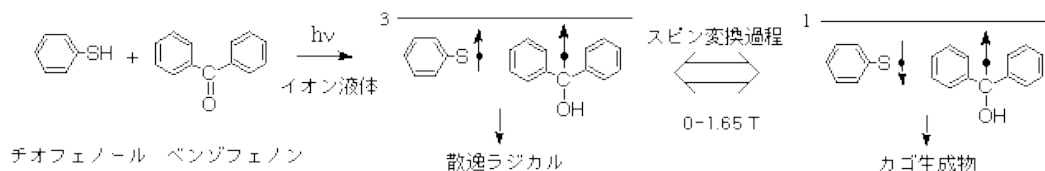
Masanobu Wakasa (Graduate School of Science and Engineering・Professor)

1 はじめに

イオン液体はその特異な性質から近年急速に注目を浴び、盛んに研究が行われている。このイオン液体を光化学の立場かみると、従来の分子性液体と全く異なり、常温で液体でありながら蒸気圧をもたない、非プロトン性の粘性がある極性溶媒であるといえる。しかし、イオン液体を光化学反応の媒体として用いた研究例は非常に少なく、ましてや、イオン液体中での化学反応に対する磁場効果の研究はこれまでに一例もない。そこで、ベンゾフェノンによるチオフェノールからの光誘起水素引き抜き反応に対する磁場効果をイオン液体中ではじめて検討した。

2 実験方法

ベンゾフェノン (20 mM) とチオフェノール (120 mM) をアルキルアンモニウム系のイオン液体 (N,N,N-Trimethyl-N-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, TPA TFSI) に溶解、脱気したサンプルを用いた。Nd:YAG レーザーの3倍波を励起光にして、0~1.65 Tの磁場下でナノ秒過渡吸収を測定した。また、粘度の影響を明らかにするため、各種アルコールおよびシクロヘキサノール/イソブタノールの混合溶媒を用いて、種々の粘度においても、上記の反応に対する磁場効果を検討した。



3 結果と考察

水素引き抜き反応により生成したベンゾフェノンケチルラジカル (360 nm) の 0 T ならびに 1.65 T での減衰の様子を図 1 に示す。また、図 2 に相対散逸ラジカル収量 ($R(B) = Y(B T) / Y(0 T)$) の磁場依存性を示す。散逸ラジカル収量は磁場の増加とともに減少し、1.65 T では約 26 % 減少した。この磁場依存性から、観測された磁場効果は Δg メカニズムによるものと解釈できる。

同様の実験を、粘度が異なる種々のアルコール中 ($\eta = 0.3 - 3.3$ cP) で行った結果²⁾ を本実験の結果と併せて図 3 に示す。散逸ラジカル収量に対する磁場効果は $\eta^{1/2}$ とよい相関があることが知られており、確かにアルコ

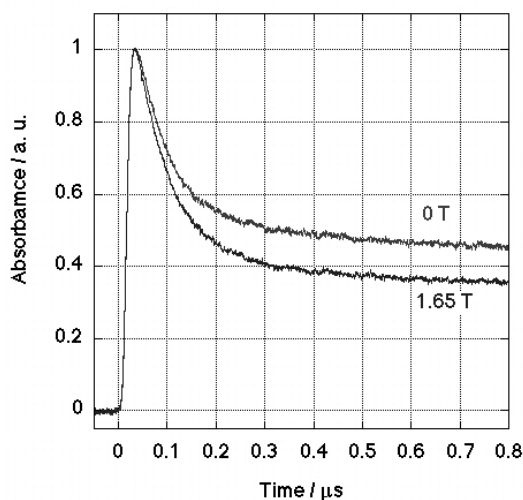


図 1. ベンゾフェノンケチルラジカルの消失過程の磁場効果

ール中では直線上に結果がのる。しかし、この直線をイオン液体の粘度 ($\eta = 72$ cP) まで外挿しても、結果は今回測定した結果はのらない。外挿した線より実験結果が上方に外れたことは、イオン液体中では、バルクの粘性より粘性が小さくなるっていること意味する。

そこで次に、イオン液体とほぼ同じ粘度に粘度を調整したシクロヘキサノール/イソブタノールの混合溶媒を用いて、磁場効果を測定した。図3の結果からは、非常に大きな磁場効果が期待されるが、実際にはほとんど磁場効果が検出されなかった。これまで、粘性が高い溶媒中では磁場効果は大きくなると信じられていたが、実際、グリセリン ($\eta = 14.9$ cP) より粘度が高い高粘性溶媒中での磁場効果の研究はほとんどなく、この結果は大変に興味ある結果である。詳細な磁場依存性、磁場効果消失の原因については会場で議論する予定である。しかし、シクロヘキサノール/イソブタノールの混合溶媒中での結果は、バルク粘性だけに注目すると、イオン液体中でも磁場効果は検出されないはずであり、マイクロ粘性が低下している可能性をさらに示唆する結果である。

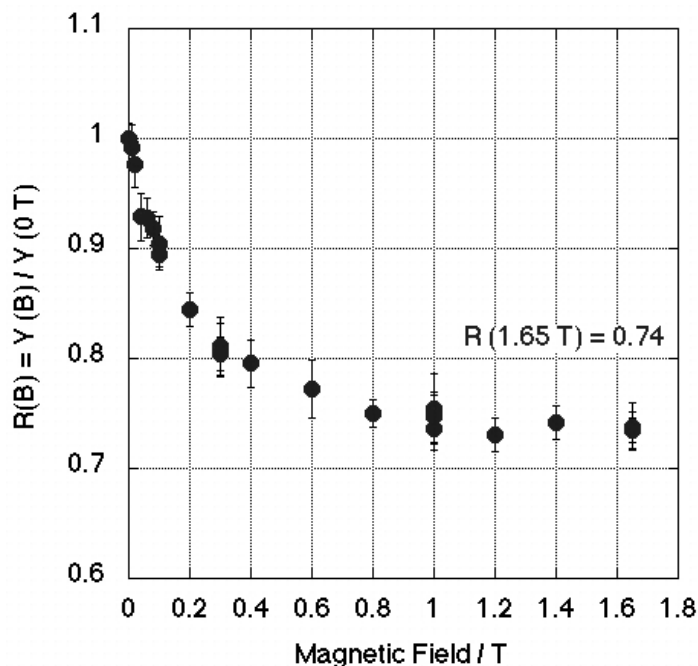


図2. 相対散逸ラジカル収量 ($R(B) = Y(B T) / Y(0 T)$) の磁場依存

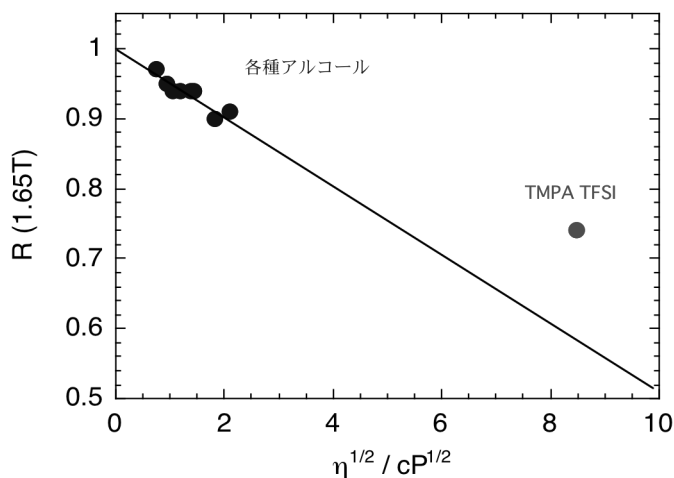


図3. 相対散逸ラジカル収量 ($R(B) = Y(B T) / Y(0 T)$) の粘度依存性

【文献】

- 1) 若狭, 「イオン液体中での光化学反応の磁場効果 (2)」, 分子構造総合討論会, 1 P008, 静岡 (2006) .
- 2) M. Wakasa, The Magnetic Field Effects on the Photochemical Reactions in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, in press (2007).
- 3) M. Wakasa, H. Hayashi, Magnetic Field Effects on the Hydrogen Abstraction Reactions of Triplet Benzophenone with Thiophenol in Nonviscous Homogeneous Solutions, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15640-15643 (1996).