

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：12401
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22350003
 研究課題名（和文）時間分解高周波 ESR と磁場効果をプローブとしたナノ反応場の反応ダイナミクスの解明
 研究課題名（英文）Reaction Dynamics in Nano-space as Studied by Time-resolved High-frequency ESR and MFE Probe
 研究代表者
 若狭 雅信 （WAKASA MASANOBU）
 埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
 研究者番号：40202410

研究成果の概要（和文）：30 テスラパルスマグネットと THz 光を用いて、560 GHz 時間分解高周波 ESR の開発をおこなった。併せて、磁場効果プローブを用いた不均一ナノ反応場の解析を行った。その結果、メソポーラスシリカ MCM-41 のナノ細孔中では、溶媒分子の部分的なクラスター化によるマイクロ粘性の上昇が観測された。一方、イオン液体では、液体であるにも関わらず 20-120 ナノ秒の寿命をもつ不均一構造を持つことがわかった。

研究成果の概要（英文）：560 GHz time-resolved high-frequency ESR was developed by using 30 tesla pulsed magnet and THz light source. Moreover, inhomogeneous nano-space was studied by the magnetic field effect (MFE) probe. In mesoporous silica MCM-41, increases of micro-viscosity were observed by formation of partially clusterization of solvent. In the case of ionic liquids, inhomogeneous structure, which lifetimes were 20-120 ns, was generated in spite of a liquid.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,300,000	3,390,000	14,690,000
2011年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2012年度	2,200,000	660,000	2,860,000
年度			
年度			
総計	15,700,000	4,710,000	20,410,000

研究分野：自然科学

科研費の分科・細目：基礎化学，物理化学

キーワード：スピン化学，磁場効果，イオン液体

1. 研究開始当初の背景

生体反応や光合成系反応の解明を目指すとき、タンパク質やリポソーム（脂質二重膜）のような不均一なナノ反応場の特性や、その中の化学反応ダイナミクスを詳細に解明することは必要不可欠である。しかし、不均一なナノ反応場は、反応場としての特性（粘

性、並進拡散速度、回転拡散速度、ケージ効果など）が、バルク溶液とは大きく異なるので、その中での反応ダイナミクスも違ったものになる。また、通常の溶液中での実験手法や理論が、そのままでは適用できない。こうしたナノ反応場を実験的に調べるためには、ナノ反応場の情報を選択的に取り出せる研

究手法が必要である。

『スピン化学』の代表的な手法である時間分解電子スピン共鳴 (ESR) は、ナノ反応場中存在するラジカル対を選択的に直接検出できる唯一の測定手法である。一方、化学反応に対する磁場効果は、ラジカル対のスピン多重度変化によって引き起こされる量子化学的現象であり、ラジカル対が存在するナノ反応場の環境に鋭敏に影響される。よって、いずれもナノ反応場の情報を選択的に取り出せる有効な研究手法である。そこで、本研究では、これらの手法をプローブにすることで不均一なナノ反応場の特性や、その中での化学反応ダイナミクスの解明を目指した。

2. 研究の目的

(1) 560 GHz 時間分解高周波 ESR : 本申請で購入するテラヘルツ光源、検出器、現有の 30 T パルスマグネット、開発中の 50 T 水冷巻き線式パルスマグネットおよびナノ秒 Nd:YAG レーザーを用いて、560 GHz 時間分解高周波 ESR を世界に先駆けて開発する。そして、これまで測定が困難であった、生体反応で重要な硫黄ラジカル等の時間分解高周波 ESR スペクトルを測定する。

(2) イオン液体、ソフトマターのナノ構造 : 反応ダイナミクスが解明されているベンゾフェノン (BP) の反応系を用いて、0-30 T における磁場効果の磁場依存性の測定、統計リュービル方程式 (SLE) による解析から、イオン液体のナノ構造 (大きさ、形、寿命、マイクロ粘性) を解明する。比較のために、ミセル、ベシクル、エマルジョンなどのソフトマターについても、磁場効果をプローブとしてナノ構造を検討する。

(3) 生体反応および光合成系のモデル反応 : 大腸菌におけるタンパク質の畳み込み反応のモデルとしてシステイン、シスチン関連物質の反応を、また、光合成系のモデルとして亜鉛ポルフィリン-ナフトキノン連結化合物の光誘起電子移動反応を、それぞれミセル、ベシクル、エマルジョン中で 560 GHz 時間分解高周波 ESR と磁場効果をプローブとして研究し、特に、ラジカル間の距離、並進拡散、ラジカル対の立体配置、連結鎖ダイナミクスおよびかご効果に注目して解明する。

これらの研究により、時間分解 ESR と磁場効果をプローブとした新しい研究手法が、不均一なナノ反応場の特性や、その中での化学反応ダイナミクスの解明に有効であることを示す。

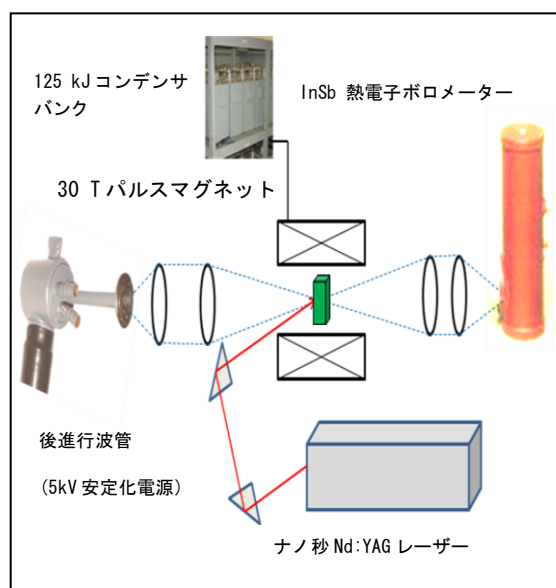
3. 研究の方法

生体反応や光合成系反応で生成する重要なラジカルや常磁性イオンは、短寿命で異方性が大きく従来の ESR では測定が難しい。そこで、それらを高感度に検出できる 560 GHz 時間分解高周波 ESR を開発する。開発にあたっては、電磁波の光源・光学系・検出器、時間分解能、スピン分極信号の感度に注目する。磁場効果をプローブとして、イオン液体およびソフトマターのナノ構造を実験的に解明すると共に、統計リュービル方程式 (SLE) によって理論的解析を加える。さらに、生体反応や光合成系反応の解明を目指して、大腸菌のタンパク質の畳み込みに関わる反応のモデル反応や、亜鉛ポルフィリン-ナフトキノン連結化合物の光誘起電子移動反応について、ナノ構造の解明を行ったソフトマター中で、時間分解高周波 ESR を用いて化学反応ダイナミクスを研究する。

4. 研究成果

(1) 時間分解高周波 ESR の開発

既存の 30 T パルスマグネットに、300-550 GHz 帯の後進行波管 (BWO) および電源、1-2 μ 秒の時間分解能をもつ InSb 熱電子ポロメーターを購入して、時間分解高周波 ESR の開発をおこなった。これら装置の設置ならびに感度および時間分解能の検討をまず行った。テフロン製光学系およびセクターを用いて AC 結合で時間分解測定をおこなったところ、300-550 GHz 帯において十分な感度 (0.1-0.3 mW) および時間分解能 (立ち上がり時間 : 1 μ 秒) を得た。これにより本システムが、時間分解 ESR 測定に十分であることがわかった。そこで、時間分解高周波 ESR の開発を行った。



(2) 磁場効果をプローブとした不均一反応場のナノ構造の解明

①メソモーラスシリカMCM-41のナノ細孔中での光化学反応を0-5テスラの磁場下、磁場効果プローブ (MFE Probe) で解析した。その結果、1.7nmと2.7nmの細孔径の違いにより、特に高磁場領域での顕著な磁場効果の差異が観測された。細孔径が小さい場合、溶媒分子の部分的なクラスター化によるマイクロ粘性の上昇が原因と考えられる。また、ナノ細孔中の分子の拡散は、MCM-41の細孔が柱状であるにもかかわらず、3次元的事であることがわかった。さらに、イオン液体のドメイン構造に関しても、MFE Probeにより解析をおこなった。従来の球体モデルでは説明できない緩和速度を、コアシェル型モデルを用いることで説明し、コアシェル構造をつくる溶媒和が、鎖長の短いイオン液体のドメイン構造の起源であることを提唱した。

②アルキル鎖が短いアンモニウム系イオン液体の不均一ナノ構造を、磁場効果プローブで検討した。磁場効果の大きさの磁場強度依存性を詳細に解析することによって、マイクロ粘性が数cPで半径2 nm程度のドメインもしくはケージ構造が存在することがわかった。しかし、このサイズの構造は使用しているイオン液体 (TMPA TFSAなど) のアルキル鎖による、ミセルのような構造では説明できない。そこで、溶媒分離ラジカル対モデルを適用したSLE解析により、不均一ナノ構造の解明をおこなった。次に、この不均一ナノ構造 (ケージ) の寿命について、磁場効果の時間依存性から解析を行った。その結果、TMOA TFSAやDTMA TFSAなど、アルキル鎖が少し長い (炭素が8個や10個) イオン液体では、ケージの寿命が非常に長いことを初めて明らかにした。さらに、これまでのベンゾフェノン (BP) の光還元反応に加えて、硫黄類似体であるチオベンゾフェン (TBP) の光還元反応をプローブ反応としてイオン液体の不均一ナノ構造を検討した。その結果、溶質をBPからTBPに変えることで、イオン液体の不均一ナノ構造が変わることがわかり、MFEプローブが微妙な不均一ナノ反応場を調べるための新しいツールになることを見いだした。

③アルキル鎖長が異なる3種類のイオン液体について、ベンゾフェノンのフェノールからの光誘起水素引き抜き反応を用いて、イオン液体のケージ寿命を初めて実験的に明らかにした。MOA TFSAやDTMA TFSAなどのアルキル鎖長が長いものでは100-120nsの寿命持ち、TMPA TFSAのようなアルキル鎖長が短いもの

では20ns程度あった。

(3) 生体反応のモデル反応の反応ダイナミクス

生体反応および光合成系のモデル反応において、不均一なナノ反応場中での反応ダイナミクスの観測を試みた。タンパク質やリボソームの代わりに、球状ミセル中でラジカル対の立体配置や反応ダイナミクスがどのように観測でき、またそれらがどのようにナノ構造を反映するかに注目し、チオベンゾフェノンやジスルフィドの光反応をプローブ反応として調べた。チオベンゾフェノン励起三重項状態の自己消光反応を用いると、ミセルのようなナノ構造の存在が、2つの自己消光反応として直接的に観測することができることを見いだした。さらに、チオベンゾフェノンによる水素引き抜き反応を用いると、ミセル内部のマイクロ粘性を推定できる。これまで報告例がない非イオン性ミセルのBrij35では、マイクロ粘性が3cP程度であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 12 件)

- ① M. Tanaka, T. Yago, M. Wakasa, Local Structure of Ionic Liquids Probed by Self-quenching of Thiobenzophenone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 15, 2012, 787-794
DOI:10.1039/C2CP42766D
- ② T. Okada, T. Yago, T. Takamasu, M. Wakasa, Cage Lifetime of Ionic Liquids as Studied by the Magnetic Field Effect Probe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 14, 2012, 3490-3497
DOI:10.1039/c2cp23747d
- ③ T. Yago, A. Hamasaki, M. Tanaka, T. Takamasu, M. Wakasa, Magnetic Field Effects on Photochemical Reaction in Ionic Liquids with Short Alkyl Chains, *J. Phys. Chem. C.*, 査読有, 115, 2011, 21063-21071
DOI:10.1021/jp207816t
- ④ M. Tanaka, T. Yago, Y. Sakaguchi, T. Takamasu, M. Wakasa, Magnetic Field Effects on Hydrogen Abstraction of Thiobenzophenone as a Probe of Microviscosity, *J. Phys. Chem. B.*, 査読有, 115, 2011, 1936-1943
DOI:10.1021/jp108898a
- ⑤ T. Yago, M. Wakasa, Nanoscale Structure

and Diffusion Process of Ionic Liquid as Studied by the MFE Probe, J. Phys. Chem. C., 査読有, 115, 2011, 2673-2678
DOI:10.1021/jp207816t

- ⑥ M. Gohdo, T. Takamasu, M. Wakasa, Photochemical Primary Process of Photo-Fries Rearrangement Reaction of 1-Naphthyl Acetate as Studied by MFE Probe, Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有, 13, 2011, 755-761
DOI:10.1039/c0cp00077a
- ⑦ T. Maeyama, H. Matsui, T. Yago, M. Wakasa, Magnetic Field Effects on Photochemical Reaction in Mesoporous Silicates of MCM-41 under High Magnetic Fields of up to 5 T, J. Phys. Chem. C., 査読有, 114, 2010, 22190-22196
DOI: 10.1021/jp107729s

[学会発表] (計 33 件)

- ① 石井裕也・矢後友暁・若狭雅信, イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果, 日本化学会第 93 回春季年会, 2013 年 03 月 22 日~2013 年 03 月 25 日, 立命館大学
- ② 吉岡隼人・坂口喜生・池田滋・矢後友暁・若狭雅信, イリジウム錯体を用いた有機 EL の素子発光に対する磁場効果の研究, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会, 2012 年 11 月 01 日~2012 年 11 月 03 日, 札幌コンベンションセンター
- ③ 石井裕也・矢後友暁・若狭雅信, イオン液体中の電子移動反応に対する磁場効果, 第 51 回電子スピンサイエンス学会年会, 2012 年 11 月 01 日~2012 年 11 月 03 日, 札幌コンベンションセンター
- ④ 若狭雅信・矢後友暁, MFE プローブでみたイオン液体の構造とケージ寿命, 第 2 回イオン液体討論会, 2011 年 12 月 16 日-12 月 17 日, キャンパスプラザ京都
- ⑤ M. Tanaka, M. Wakasa, Local structure of ionic liquid probed by self-quenching of thiobenzophenone, Pacificchem 2010, December 15-20, 2010, Honolulu, Hawaii, USA

[その他]

ホームページ等

<http://wakasa-lab.chem.saitama-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若狭 雅信 (WAKASA MASANOBU)
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号 : 40202410

(2) 研究分担者

矢後 友暁 (YAGO TOMOAKI)
埼玉大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号 : 30451735