

令和元年6月26日現在

機関番号：12401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14534

研究課題名(和文)磁気共鳴を用いた新しい同位体濃縮の試み

研究課題名(英文)Enrichment of Magnetic Isotope by Using Magnetic Resonance

研究代表者

若狭 雅信(WAKASA, Masanobu)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：40202410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁気共鳴(磁場+マイクロ波)を用いた同位体濃縮を実現するためには、選択的スピン緩和と反応ダイナミクスの制御が必要不可欠である。本研究では、ミセル中での励起三重項ベンゾフェノンの反応などを取りあげ、生成物収量に対する磁場効果を調べた。生成物の収量に大きな(21%増加)磁場効果を観測した。そこで、共鳴パルスマイクロ波を照射して、選択的同位体濃縮に挑戦した。エレクトロスプレーイオン化飛行時間質量分析計(ESI-TOF-MS)を用いて、生成物中の同位体比測定を行なったところ、炭素-13の同位体濃縮が確認できた。しかし、観測された同位体濃縮は小さく、その原因として緩和機構が考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の同位体濃縮法(遠心分離, ガス拡散, 蒸留など)の多くは、同位体の質量数の差によっている。本研究では同位体濃縮には一見関係ないと考えられる、同位体の磁気的性質の差に着目し、同位体濃縮に挑戦した。すなわち、これまでに例のない磁気共鳴を用い、(1)磁場中での共鳴パルスマイクロ波による選択的なスピン緩和と、(2)特異なナノ反応場による反応ダイナミクスの制御によって、 ^{13}C 、 ^{29}Si 、および ^{33}S などの同位体濃縮の実現を目指した。この質量数の差によらない新しい原理に基づく同位体濃縮は、同位体濃縮法としての新しい展開が期待されるのみならず、重原子の同位体濃縮に新たな道を開く。

研究成果の概要(英文)：Using the hydrogen abstraction reaction of triplet benzophenone in an Brij35 micellar solution, we succeeded in observation of large magnetic field effects (MFEs) on the product yield. In the case of irradiation microwave pulse, yields of the cage product was increased up to 121%. Enrichment of ^{13}C was challenged to observe by ESI-TOF-MS. Small enrichment on ^{13}C was found and such a small enrichment was explained by the relaxation mechanism.

研究分野：物理化学

キーワード：同位体濃縮 スピン化学 磁場効果

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

我々は、質量数の差を用いた従来の同位体濃縮とは原理がまったく異なる、磁場を用いた同位体濃縮法で ^{73}Ge の同位体濃縮に初めて成功した (*J. Phys. Chem.*, **97**, 13444 (1993))。さらに、磁場の強さや反応の種類で生成するラジカル対のスピン変換速度を制御すると、同位体濃縮率を飛躍的に向上できることを見いだした (*J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3227 (1998))。この同位体濃縮では、磁場により Zeeman 分裂したラジカル対の三重項状態 (T_0 , T_{+1} および T_{-1}) のうち、一重項状態 (S) とエネルギー的に離れてしまった T_{+1} および T_{-1} の状態にいるラジカル対は、全く同位体濃縮に寄与できない。よって、原理的に同位体濃縮の上限は 33.3% である。

この限界を超えるために、我々はラジカル対の T_0 - S スピン変換や $T_{\pm 1}$ - T_0 スピン緩和について研究を行い、そのメカニズムを解明してきた (例えば、*J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9191 (1999) など)。一連の研究成果から、パルスマイクロ波を用いて特定の同位体を含むラジカル対の T_{+1} および T_{-1} 状態を T_0 状態にスピン緩和させれば、選択的な (濃縮率 100% の) 同位体濃縮が可能となると着想した。そこで本研究では、これまでに例がない磁気共鳴を用いた新しい同位体濃縮に挑戦した。

2. 研究の目的

従来の同位体濃縮法 (遠心分離, ガス拡散, 蒸留など) の多くは、同位体の質量数の差によっている。本研究では同位体濃縮には一見関係ないと考えられる、同位体の磁氣的性質の差に着目し、同位体濃縮に挑戦する。すなわち、これまでに例のない磁気共鳴を用い、(1) 磁場中での共鳴パルスマイクロ波による選択的なスピン緩和と、(2) 特異なナノ反応場 (イオン液体, メソポーラスシリカ MCM-41 など) による反応ダイナミクスの制御によって、 ^{13}C , ^{29}Si , および ^{33}S などの同位体濃縮の実現を目指す。この質量数の差によらない新しい原理に基づく同位体濃縮は、同位体濃縮法としての新しい展開が期待されるだけでなく、重原子の同位体濃縮に新たな道を開く。

3. 研究の方法

(1) マイクロ波効果の有無: 磁場とパルスマイクロ波による磁気共鳴が、生成物の収率に影響を及ぼすかを明らかにする。反応系としては、これまでの研究で磁場効果が観測されたラジカル対の反応を最初の候補とする。また、磁場効果の反応場として一般的に用いられるミセルに加えて、イオン液体 (*J. Phys. Chem. B*, **111**, 9434 (2007)) やメソポーラスシリカ MCM-41 (*J. Phys. Chem. C*, **114**, 22190 (2010)) など特異なナノ反応場をラジカル対のケージとして利用し、マイクロ波の効果が最大限に活かせるように、反応ダイナミクスの最適化をはかる。

(2) 新しい同位体比測定法の確立: 炭素, 窒素, 酸素の同位体比測定手法はすでに確立しているが、有機化合物中の重原子 (ケイ素, 硫黄等) の同位体比測定手法は確立しているとは言い難い。そこで、新しい試みとしてエレクトロスプレーイオン化飛行時間質量分析計の有効性を確かめる。

(3) 磁気共鳴を用いた同位体濃縮の可能性: 反応により発生させたラジカル対に、同位体選択的に共鳴パルスマイクロ波を照射し、 ^{13}C , ^{29}Si , ^{33}S の同位体濃縮が実現可能かを明らかにする。

4. 研究成果

(1) 反応系の探索: 共鳴パルスマイクロ波によって生成物の収率が変化しなければ、磁気共鳴を用いた同位体濃縮は実現できない。そこでまず、マイクロ波効果が観測される反応系を探索した。候補としてはこれまでの研究で磁場効果が観測された、励起三重項ベンゾフェノン ($^3\text{BP}^*$) やキサントン ($^3\text{XO}^*$) のミセル (ドデシル硫酸ナトリウム (SDS), Brij35 等) 中の反

応 (*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 773 (2001)) を取りあげた。

ナノ秒パルス Nd:YAG レーザー (10mJ/pulse, 10 Hz) を用いて、電子スピン共鳴装置 (Bruker ELEXSYS 580 パルス ESR, 既存) の共振器中に設置した石英フローセル中の試料を光照射して反応を行なった。発生するラジカル対 (存在比が大きい ^{12}C を含む) に共鳴するパルスマイクロ波を、1 kW の TWT (進行波管) で増幅し、レーザー光と同期させながら照射し、散逸生成物およびケージ生成物の収率を GPC カラムクロマト (カラムを本研究で購入) で求めた。その結果、Brij35 中での $^3\text{BP}^*$ の反応では、マイクロ波によってケージ生成物の収率が 21% 増加することがわかった。さらに、マイクロ波効果はマイクロ波の強度 (= スピン反転の程度) に依存することも見いだした (8-21%)。

(2) 同位体比測定法の確立: $^3\text{BP}^*$ や $^3\text{XO}^*$ のミセル中の反応で生成する散逸生成物およびケージ生成物に対して、エレクトロスプレーイオン化飛行時間質量分析計 (ESI-TOF-MS, 現有) を用いて、 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位体比の高精度測定を試みた。磁気共鳴を用いた ^{13}C の同位体濃縮では、濃縮に関わる炭素は主にラジカル中心の炭素である。よって、ラジカル中心以外に多くの炭素原子を持つ有機の生成物では、同位体比測定が困難になることが予想された。しかし、いくつかの生成物に関しては、数%程度の同位体濃縮が起これば、濃縮の有無の判定が可能であることがわかった。

次に生成物の収量変化でマイクロ波効果を最適化した反応系を用いて、共鳴パルスマイクロ波による選択的同位体濃縮を試みた。反応によって得られた生成物の同位体比を ESI-TOF-MS で測定したところ、濃縮率は低いですが、磁気共鳴を用いて ^{13}C の選択的同位体濃縮が可能であることがわかった。一方、パルスマイクロ波の強度は、スピン緩和に影響を及ぼす。今回の研究では、スピンを完全に反転させることを狙って、強度が高いパルスマイクロ波を使用した。その結果、逆にスピン緩和を引き起こしてしまい、濃縮率を下げてしまったものと考えられる。

(3) ^{29}Si および ^{33}S の同位体濃縮: ^{29}Si および ^{33}S についても、磁場効果が観測された以下の反応系を用いて、共鳴パルスマイクロ波を用いた選択的同位体濃縮を試みたが、残念ながら同位体濃縮は確認できなかった。重原子によるスピン緩和が原因と考えられる。今後は、再結合速度を高めるなど、より一層の反応ダイナミクスの制御が必要であると考えられる。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

Masanobu Wakasa, Tomoaki Yago, Yoriko Sonoda, Ryuzi Katoh, "Structure and Dynamics of Triplet-Exciton Pairs Generated from Singlet Fission Studied via Magnetic Field Effects", *Commun. Chem.*, **1**, 9 (2018). 査読有

Kei Ishikawa, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "Exploring the Structure of an Exchange Coupled Triplet Pair Generated by Singlet Fission in Crystalline Diphenylhexatriene: Anisotropic Magnetic Field Effects on Fluorescence in High Fields", *J. Phys. Chem. C*, **122**, 22264-22272 (2018). 査読有

Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "A Spin Exchange Model for Singlet Fission", *Chem. Phys. Lett.*, **695**, 240-244 (2018). 査読有

Ryuzi Katoh, Masaaki Hashimoto, Akinori Takahashi, Yoriko Sonoda, Tomoaki Yago, Masanobu Wakasa, "Singlet Fission in Fluorinated Diphenylhexatrienes", *J. Phys. Chem. C*, **121**, 25666-25671 (2017). 査読有

Tomoaki Yago, Kei Ishikawa, Ryuzi Katoh, Masanobu Wakasa, "Magnetic Field Effects on Triplet Pair Generated by Singlet Fission in an Organic Crystal: Application of Radical Pair Model to Triplet Pair", *J. Phys. Chem. C*, **120**, 27858-27870 (2016). 査読有

〔学会発表〕(計 5件)

T. Yago, K. Ishikawa, M. Wakasa, "The structure of an exchange coupled triplet pair generated by singlet fission in crystalline diphenylhexatriene" 27th PhotoIUPAC DUBLIN 2018 (University College of Dublin, Dublin, Ireland, July 8 – 13, 2018). Poster presentation

T. Yago, Y. Sonoda, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, "Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission" 5th Awaji International Workshop on "Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications" (5th AWEST 2017) (Awaji Yumebutai International Conference Center, the Awaji Island, Hyogo, June 18 – 21, 2017). Invited talk

T. Yago, Y. Sonoda, K. Ishikawa, R. Katoh, M. Wakasa, "Characterization of Triplet Pairs Generated by Singlet Fission" 9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9) (Kanazawa, Ishikawa Ongakudo, Japan, 26-28 June, 2017). Oral Presentation

T. Yago, M. Wakasa, "Mechanism of Magnetic Field Effect on Singlet Fission" The 26th IUPAC symposium on photochemistry (Osaka, Osaka City Central Public Hall, Japan, 4-8 April, 2016). Oral Presentation

T. Yago, M. Wakasa, "Magnetic Field Effects on Singlet Fission in Organic Crystals", The 4th Awaji International Workshop on Electron Spin Science & Technology: Biological and Materials Science Oriented Applications (Awaji, Awaji Yumebutai International Conference Center, Japan 19-22 June, 2015). Invited talk

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：

国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6．研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。