

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	2. 化学反応ダイナミクス
中項目	2-3. 化学反応速度論
小項目	2-3-9. 化学反応に対する強磁場効果

概要（200字以内）

化学反応経路を磁場により制御する研究を行っている。溶液中の光化学反応に対する強磁場効果の研究では、反応性官能基をメチレン鎖両端にもつ化合物の分子内光反応・光触媒反応・光導電性フィルムの研究などを中心に、最大29 Tの強磁場影響の研究が行われている。磁場効果は、ラジカル対機構により説明されている。

最近、光反応以外の化学反応に対する強磁場効果の研究が始まり、新しい展開を見せている。



現状と最前線

光化学反応：約30年前にはじめて有機光化学反応の磁場効果の研究が報告され、以後この分野の研究はスピン化学といわれるまでに成長した。約10年前から1テスラ（T）以上の強磁場の研究が始まり、今では最大29 Tの強磁場の影響の研究が行われるまでになっている（1 T = 1万ガウス）。磁場効果は、短寿命反応中間体であるラジカル対（2つのラジカル対）のスピントランスポール過程が磁場の影響を受けるといふ、いわゆるラジカル対機構により説明されている[1]。

図1にフェノチアジンとピオローゲンを10個のメチレン鎖で繋いだ化合物の包摂化合物の光反応により生成した分子内ラジカル対（ $\text{Ph}^{\cdot+}10\text{V}^{\cdot+}$ ）の寿命に対する磁場効果を示す。ゼロ磁場で約0.1  $\mu\text{s}$ であった寿命が、1 Tでは約6  $\mu\text{s}$ まで延びる。さらに磁場をあげると今度は逆に寿命は短くなり、13 Tでは約2  $\mu\text{s}$ となっている。すなわち、磁場効果は1 Tで反転するという面白い現象を示す。同様の磁場効果は多数の光化学反応で見つかっている。低磁場の効果はhfc機構と緩和機構（ $\delta\text{hfc}$ 機構）に、強磁場の効果は緩和機構（ $\delta\text{g}$ 機構）により説明されている。

ところが最近フェノチアジンとフラレンをメチレン鎖で連結した化合物（図2）などの光反応により生成するラジカル対について研究したところ、別のタイプの磁場効果を示すことが分

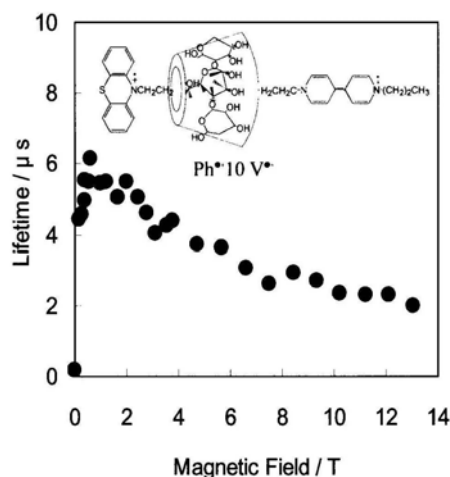


図1  $\text{Ph}^{\cdot+}10\text{V}^{\cdot+}$ ピラジカル寿命の磁場効果

かった。すなわち、ラジカル対寿命の磁場効果の反転が0.1T-0.2Tの低磁場で起こること、磁場効果は溶媒や温度に依存し、高温では1Tの寿命がゼロ磁場の寿命より短くなることもあることなどが、明らかとなってきた。この新しい磁場効果のメカニズムについては現在検討中である。

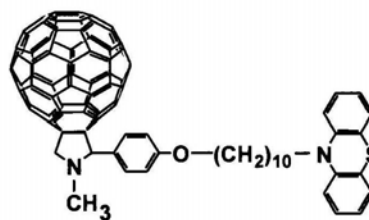


図2 Ph(10)C<sub>60</sub>の分子構造

ε-アゾベンゼンをドーブしたポリカルバゾールフィルム

の光導電性が磁場の印加により2倍以上増加する。磁場効果は、ラジカル対機構により説明されているが、スピントロニクスとの関連から注目される研究である。重原子を含んだ有機分子の光反応の磁場効果、酸化チタン光触媒に対する磁場効果、気体光反応による微粒子生成に対する磁場効果などが報告されている。

その他の反応：強磁場は、光反応のみならず種々の反応にも大きな影響を及ぼす[2]。M-イソプロピルアクリルアミドの重合反応を磁気浮上させて行なったところ、ゼロ磁場と比べて分子量が大きく分子量分布の狭いポリマーができることが分かった。また、水溶液中の銀イオンと金属銅の反応により生成する銀樹のパターンの強磁場効果、シリケートガーデン反応では形態的キラリティーの磁気誘導などの研究が報告されている。更には、光機能材料であるカーボンナノチューブコンポジットの磁気配向などの報告もある。

参考文献

[1] 坂口喜生著、スピン化学—化学結合論再入門—、裳華房、2005年。  
 [2] 北澤宏一（監修）、尾関寿美男、谷本能文、山口益弘（編著）、磁気科学—磁場が拓く物質・機能および生命科学のフロンティア—、アイピーシー、2002年。

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 光化学反応の磁場効果のメカニズムは、現在は各論的に議論しているが、将来は統一的に理解できるようにする必要がある。
  - ・ 強磁場は色々な仕組みで化学反応に影響を与える可能性がある。今後は化学反応一般に対する強磁場効果の研究が必要である。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
  - ・ 種々の化学的・物理的プロセスに対する磁場効果の研究が行われ、磁場応用へと展開することが望まれる。

キーワード

磁場効果、スピン化学、光化学反応、磁気科学、磁気浮上

(執筆者： 谷本 能文 )