

# プロジェクト名：ラジカルイオンをプローブに用いたイオン液体中のナノ構造の研究

プロジェクト代表者：矢後 友暁（理工学研究科・助教）

## 1 研究の目的

イオン液体は、カチオン分子、アニオン分子のみからなる常温で液体の塩であり、これまでの有機溶媒にはない不揮発性、難燃性、導電性などの性質を持つ。そのため、新しい特性、機能をもつ溶媒として現在注目を集めている。例えば、イオン液体は燃料電池の電解質、生体分子の抽出に応用できることが報告されている。また、イオン液体は高温でも安定して存在するために、これまで高温高压化でしか進行しなかった反応を、簡便な装置で加熱することのみで進行させることができると報告されている。

このようにイオン液体は様々な研究分野での応用が期待されている物質であるが、イオン液体中で化学反応がどのように進行しているのかについては明らかになっていない。一つの大きな問題点は、イオン液体がどのような構造をしているのか、溶質分子とどのように相互作用するのか明らかになっていないことである。最近の研究によればイオン液体はナノメートルオーダーの溶液構造を持っていることが示唆されている。しかし、このような構造が、化学反応に与える影響については明らかになっていない。

我々は、磁場効果研究から、イオン液体中でのラジカル分子（反応中間体）に対する溶媒和過程と拡散過程と強く関連していることが明らかにした[1,2]。イオン液体中でラジカルが生じると、

1. ラジカル分子が素早くイオン液体に溶媒和されると同時にラジカル分子の拡散が起こる。
2. イオン液体はナノメートルオーダーの溶媒和構造をもっているため、ラジカル間距離がナノメートル程度離れた溶媒和ラジカル対が最も安定に存在し、長い寿命をもつ。

このことから、イオン液体中での化学反応速度は、マクロな粘性から考えられる反応速度と大きく異なることが示唆される。実際に、いくつかのイオン液体中では、マクロな粘性から予想される化学反応速度より、速い化学反応が報告されている。

このような我々の研究は、これまで中性ラジカルに関する研究のみであり、ラジカルが電荷をもった場合にどのような溶媒和が起こるかは明らかになっていない。そこで、本研究ではイオンラジカルがどのように溶媒和され、拡散していくかを明らかにすることを目的とする。そのために、イオン液体中で進行する光誘起電子移動反応に対する磁場効果をナノ秒過渡吸収測定により観測した。

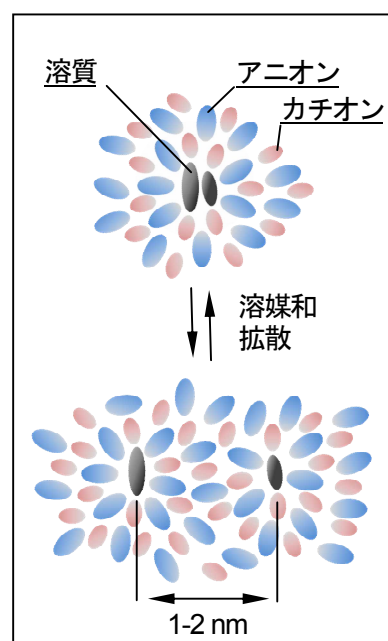


図1 磁場効果測定から明らかになったイオン液体中での溶質分子に対する溶媒和過程。

## 2 研究の進め方

二つの分子が接触した状態から光化学反応が進行し、反応中間体として二つのラジカル（ラジカル対）が生成する。ラジカル対においては、二つの不対電子が相互作用した結果、スピン状態が一重項のものと三重項のものが存在しうる。パウリの排他律より、一重項のラジカル対は、再結合が可能である。一方、三重項のラジカル対は再結合できない。二つのラジカルが近接している場合、不対電子スピン間の相互作用

用が強い、そのスピン状態は変化しない。拡散により二つのラジカルがナノメートル程度離れると、様々な磁気的な相互作用により一重項 $\leftrightarrow$ 三重項変換が起こる。磁場は、この一重項-三重項変換の速度に影響を与えるため、磁場により一重項と三重項の割合が変化する。さらに、拡散が再び起こり、この離れた状態のラジカル対が再び近接し再結合反応を起こす場合に、ラジカル収量の磁場の効果が表れる。このため、磁場効果は、ナノメートルオーダーの分子の拡散を強く反映する。磁場効果観測から、分子がナノ空間をどのように拡散していくかを明らかにすることができる。イオン液体中では、このような分子の拡散が、溶媒和と密接に関わっている。

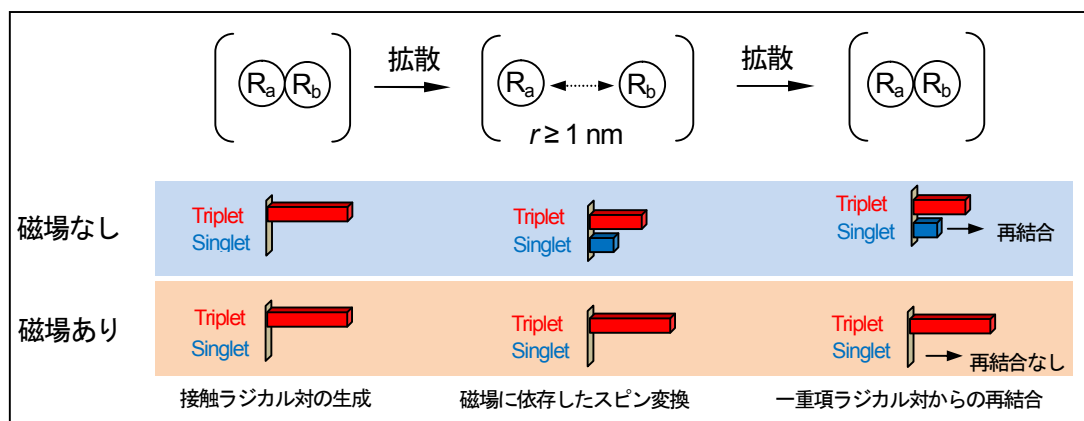


図2 ラジカル対の再結合反応に対する磁場効果の概念図

### 3 研究の成果

電子受容体にベンゾフェノン (BP)、電子供与体に1,4-ジアザビ[2,2,2]シクロオクタン(DABCO)を用い、ナノ秒過渡吸収測定により磁場効果を観測した。この反応系では光誘起電子移動反応によりBPアニオンラジカルとDABCOカチオンラジカルが生成する。イオン液体TMPATFSA中でBPアニオンラジカル収量に対して非常に大きな磁場効果を観測した。(図3) このように大きな磁場効果は、これまでミセル中のみで観測されており通常の有機溶媒中では報告されていない。また、イオン液体中においてもここまで大きな磁場効果は報告されていない。現在、申請者はこの大きな磁場効果の原因を、光誘起電子移動反応系に特有な溶媒-溶質間の強いクーロン相互作用によるものと考えている。溶質分子が強く溶媒和されることにより、ナノメートル程度離れたラジカル対の寿命が中性ラジカルに比べ長くなったと考えられる。今後は、観測された磁場効果がどの程度の時間領域で発現しているかを観測することにより、イオン液体中での溶媒和構造の寿命を評価していく予定である。

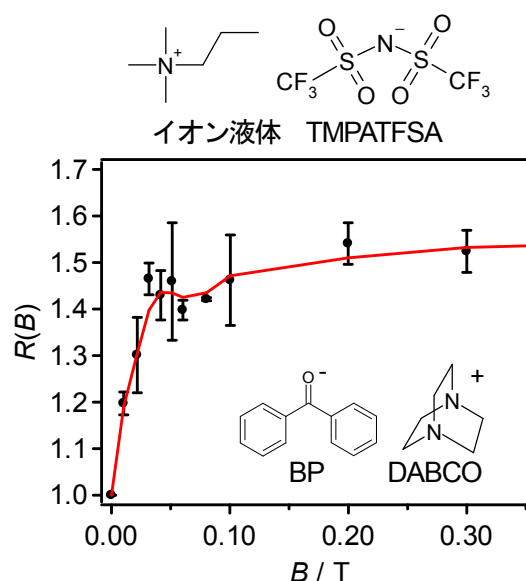


図3 BP-DABCO系(イオン液体TMPATFSA中)でBPアニオンラジカル収量に対して観測された非常に大きな磁場効果。[3]

[1] T. Yago, M. Wakasa, J. Phys. Chem. C, 115, 2673-2678 (2011).

[2] T. Yago, A. Hamasaki, M. Tanaka, T. Takamasu, M. Wakasa, J. Phys. Chem. C, 115, 21063-21071 (2011).

[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の磁場効果" 第92回春季年会 3A3-19