

磁場効果測定によるイオン液体中での溶媒和ダイナミクスの研究

矢後 友暁 (理工学研究科・助教)

1 研究の目的と進め方

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、生体分子の抽出に活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、これまで高温高圧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。さらに、そのような溶液構造がどのようなタイムスケールで形成されるかも不明である。

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。

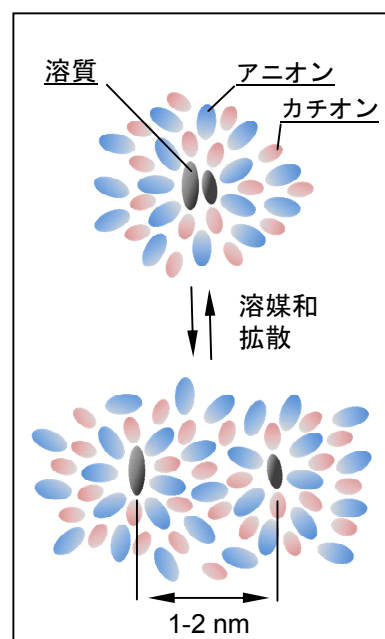


図1 磁場効果測定から明らかになったイオン液体中での溶質分子に対する溶媒和過程。

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 中および TMOATFSA 中で BP アニオンラジカルの収量に対して非常に大きな磁場効果を観測した。(図 2) 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。特に TMOATFSA 中では、反応収量が磁場がない場合に比べ、磁場印加時には 2 倍以上となっている。このことは、磁場によってこの化学反応を制御できることを意味している。さらに、大きな磁場効果の原因を検討するため、この磁場効果がどのようなタイムスケールで発現しているかを検討した。図 3 磁場効果発現の時間変化を示す。時間 0 で反応が開始されたのち、磁場効果が徐々に発現し、0.4 μs 後では、ほぼ磁場効果の発現が完了している。解析から、磁場効果の発現には、100 ns 程度の時間が必要であることがわかった。我々は、反応中間体として、中性ラジカルが生成する反応系においても同様な観測を行った。中性ラジカルの場合、磁場効果は、10 ns 程度で立ち上がる。このことから、電子移動反応系においては、溶媒-溶質間の強いクーロン相互作用により、反応中間体のイオンラジカルが強く溶媒和されることが明らかになった。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。そのため、非常に大きな磁場効果が観測されたと結論される。今後は、非常に大きな磁場効果を用いて、化学反応の制御について検討する予定である。

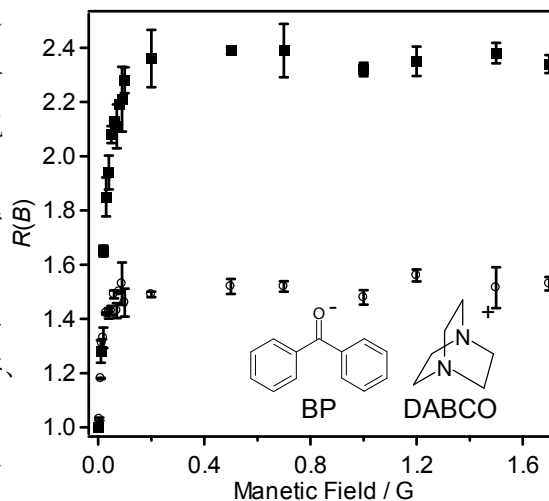
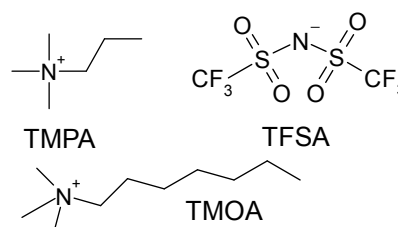


図 2 BP-DABCO 系で BP アニオンラジカルの収率に対して観測された非常に大きな磁場効果。○ TMPATFSA 中、■ TMOATFSA 中[3]。

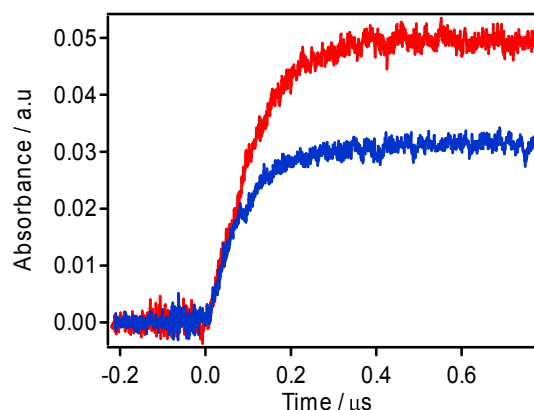


図 3 観測された磁場効果の立ち上がり時間。青線 TMPATFSA 中、赤線 TMOATFSA 中[3]。

[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

[4] T. Okada, T. Yago, T. Takamasu, M. Wakasa, Phys. Chem. Chem. Phys. 14, 3490-3497(2012).