

## 1B03

イオン液体中でのトリヨウ化物イオンの光解離反応における再結合過程の解明  
(京大院理) ○西山嘉男、寺嶋正秀、木村佳文

**【序論】** イオンから構成された分子環境を持つイオン液体では、反応溶媒として従来の液体にはない溶媒効果が期待される。とりわけ、電荷を持った分子に関してはその効果はより顕著であると考えられ、これまで我々が行ったイオン間の拡散律速反応に関する研究においても、溶媒イオンによる電荷の遮蔽効果がその反応速度を大きく促進させることが明らかとなっている[1]。しかしながら、まだまだその研究例は乏しく、イオン種の素反応過程に関する研究はイオン液体の反応溶媒としての特性を明らかにする上で重要であると考えられる。今回、我々はトリヨウ化物イオン( $I_3^-$ )の光解離・再結合過程に着目して研究を行った。

イオン液体中での  $I_3^-$  に関しては、 $I^-$  との特異的な交換反応( $I_3^- + I^- \rightarrow I \cdot \cdot + I_2 \cdot \cdot + I^- \rightarrow I^- + I_3^-$ ) [2] を起こすことがこれまでに電気化学測定から示唆されており、その関連から  $I_3^-$  の結合の形成・解離過程への関心は高い。 $I_3^-$  は青色光による励起後に解離し、2つのラジカル  $I_2 \cdot \cdot$ ,  $I \cdot$  が生成される。これらの解離生成物に関しては、散逸してフリーラジカルとなるだけでなく、 $I_3^-$  へと再結合を起こす過程が競合する。とりわけ、ラジカル種同士の反応であるために再結合の活性化障壁は低く、分子性液体中では溶媒のかご効果のプロープとしても報告されている[3]。本研究では、過渡吸収測定による  $I_2 \cdot \cdot$  の吸収変化からイオン液体中での再結合過程の観測を行った。

**【実験】** 生成物である  $I_2 \cdot \cdot$  は近赤外領域に吸収帯を持つ。そのため、過渡吸収測定システムは Ti:Sapphire 再生増幅レーザー(800nm, 100fs)を用いて、ポンプ光はその二倍波(400nm)を、プロープ光は基本波を用いて行った。溶媒には[BMIIm][NTf<sub>2</sub>]をはじめとする数種類のイオン液体を用いるとともに、メタノール等の低粘性の分子性液体およびポリプロピレングリコールといった高粘性の分子性液体を用いた(表)。これらの溶媒にヨウ化カリウム、ヨウ素を少量溶かすことで(反応:  $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$ )、 $I_3^-$  のサンプル溶液とした。イオン液体のサンプルは真空中で2時間脱気したものを用いた。

**【結果】** 図に分子性液体およびイオン液体中における過渡吸収測定の時間変化を示す。メタノールなどの分子性液体中では主に数十ピコ秒にかけて再結合による  $I_2 \cdot \cdot$  の減衰が観測された後、一定量の吸収が長時間に渡って存在する。これは溶媒かごから抜け出たフリーラジカルとしての  $I_2 \cdot \cdot$

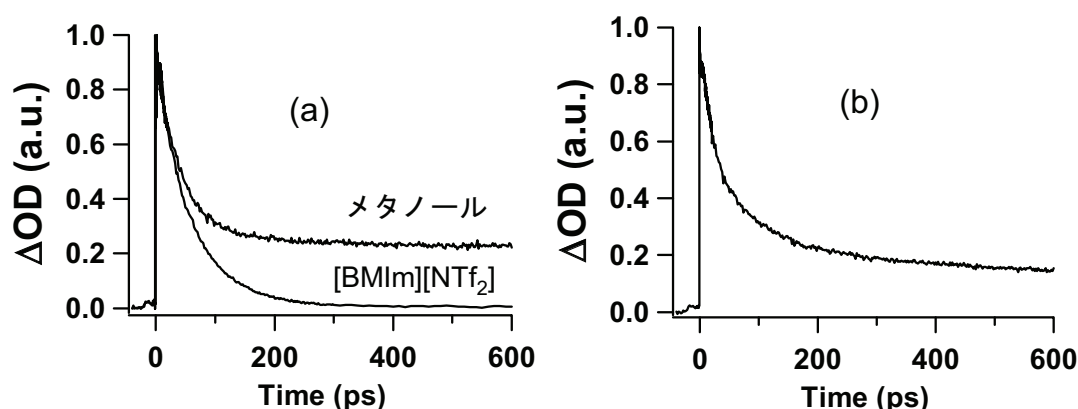


図. (a) メタノールおよび[BMIIm][NTf<sub>2</sub>]、(b) [BMIIm][I]中での  $I_3^-$  の過渡吸収スペクトル

の吸収を表している。振動緩和過程によるスペクトルシフトは 10ps 以前に終了していると考えられるため、以降の時間領域の吸収変化に対して、以下の式、

$$\Delta OD(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) + A_r$$

で Fitting を行った。アセトニトリルや高粘性分子性液体、[BMIm][I]を除くイオン液体については一指数関数で表現できた。Fitting の結果は表に示してある。フリーラジカルとなる I<sub>2</sub>の量子収率を、 $\Phi = A_r / (A_1 + A_2 + A_r)$ として計算を行った。その結果、粘性の高い液体ほどΦは低く、[BMIm][NTf<sub>2</sub>]などのイオン液体中および高粘性の分子性液体では数十ピコ秒でほとんどすべての吸収が減衰した。これらの結果から、粘性が高くなるにつれて溶媒かごが解離生成物をトラップする効果が強くなり、一定量以上の粘度(17~270cP)においてはかごの強さが飽和するために分子性液体、イオン液体に関わらずすべての解離生成物が早い時間領域で再結合しているものと考えられる。

一方、[BMIm][I]においては通常のイオン液体中とは全く異なる結果が見られた。その減衰速度は遅く、長時間においても吸収が存在する。同様の傾向は I<sub>3</sub>の水溶液に対して過剰のヨウ化カリウムを加えたときにも観測された。他の反応系において、I は I と反応し I<sub>2</sub>を生成する(I+I→I<sub>2</sub>)[4]ことが知られていることから、[BMIm][I]中では、(1) 光解離によって生成した I が溶液内に過剰に存在する I と反応して I<sub>2</sub>が生成すること、(2) それによって生じた I<sub>2</sub>と光解離によって生じた I<sub>2</sub>との反応(I<sub>2</sub>+ I<sub>2</sub>→I<sub>3</sub>+I)はイオン同士の反応であるために活性化障壁が存在し、イオン液体中でも反応前に溶媒かごから出る I<sub>2</sub>が観測されているものと考えられる。

#### 【参考文献】

- [1] Nishiyama, Y.; Terazima, M.; Kimura, Y. J. Phys. Chem. B 2009, 5188.
- [2] Kawano, R.; Watanabe, M. Chem. Commun. 2003, 330–331.
- [3] Gershgoren, E.; Banin, U.; Ruhman, S. J. Phys. Chem. A 1998, 102, 9.
- [4] Liu, Y.; Sheaffer, R. L.; Barker, J. R. J. Phys. Chem. A 2003, 107, 10296.

表. 本研究で用いた分子性液体およびイオン液体の粘度、実験結果の値

溶媒	粘度(cP)	Φ	τ <sub>1</sub> (ps)	τ <sub>2</sub> (ps)
メタノール	0.55*	0.23	40	250
エタノール	1.0*	0.15	37	180
1-プロパノール	2.2*	0.09	36	250
アセトニトリル	0.35*	0.26	74	—
水	0.89*	0.08	12	120
トリアセチン	17	<0.01	58	—
ポリプロピレングリコール	57	<0.01	67	—
[EMIm][NTf <sub>2</sub> ]	28**	<0.01	51	—
[BMIm][NTf <sub>2</sub> ]	52**	<0.01	53	—
[BMIm][PF <sub>6</sub> ]	270**	<0.01	57	—
[BMIm][I]	1400**	0.12	29	214
[N <sub>1,1,1,3</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	72**	<0.01	72	—

\* : 化学便覧、\*\* : イオン液体カタログ (関東化学提供) による文献値