

3P035

3パルスフォトンエコー法による 各種イオン液体の溶媒和ダイナミクスの比較研究

(阪大院・基礎工, 極量セ¹, CREST²) ○村松正康¹, 長澤 裕¹, 宮坂 博^{1,2}

【序】 イオン液体は常温で液体として存在する有機化合物の塩であり、極端に低い蒸気圧や、優れた熱的安定性などの性質から新たな反応溶媒としても注目を集めている。多くの溶液中化学反応においては、溶媒分子の揺らぎが溶質分子の反応を進行させる駆動力となっている。これらの溶媒の運動に対しては、溶媒和ダイナミクスの観点からの研究も多く行われてきた。イオン液体は通常の極性溶媒分子と異なり、アニオンとカチオンとの距離が自由に变化できるため特殊な溶媒和ダイナミクスを有することが予想される。事実 MD 計算からは、イミダゾリウム系イオン液体ではカチオンのアルキル側鎖同士が集まり溶媒中に局所構造を形成していることが示唆されている¹⁾²⁾。さらに、時間分解蛍光測定結果からアルキルホスホニウム系イオン液体 (aph) では、メチルイミダゾリウム系イオン液体 (mim) とは異なった溶媒和構造をもつ可能性も示唆されている³⁾。aph は複数の長い炭素鎖を有した分子構造をしており、後者に比べカチオン同士が複雑に絡み合い強固な局所構造を作っていると予想される。そこで溶媒の不均一性を反映する測定法である3パルスフォトンエコーピークシフト (3PEPS) 法を用いて、イオン液体の特殊な会合体の生成を観測することを目的として研究を行った。このような溶媒和に関する直接的な知見はイオン液体の溶媒和としての特性を理解する上で重要と考えられる。

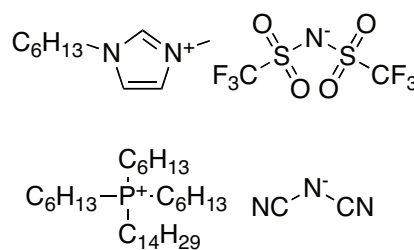


Figure 1. 使用したイオン液体の分子構造 HmimTFSI (上) および [P(C₆)₃C₁₄]DCA (下)

【実験】 3PEPS 測定はパルス幅約 30 fs の Cr:Forsterite レーザーの第二高調波 (635 nm) を用いて行った。光路長 0.1 mm の石英セルを使用し、色素 Oxazin 4 をプローブ分子としたサンプルを吸光度が約 0.5 となるよう調整した。イオン液体は、含まれる水分の影響を除くため、測定前に 24 時間真空状態で減圧乾燥を行った。二つの位相整合条件、 $\pm k_1 \mp k_2 + k_3$ の方向に時間反転して表れるエコー信号の、時間原点からのピークシフトを遅延時間 (T) に対してプロットした。(Figure 2)

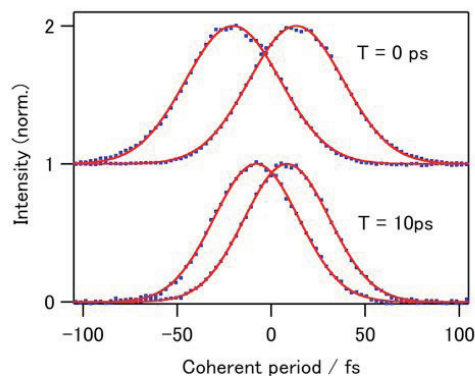


Figure 2. 1-butanol 中の、T = 0 および 10 ps でのフォトンエコー信号

【結果と考察】

メチルイミダゾリウム系イオン液体の溶媒和ダイナミクス

以前報告したように⁴⁾、1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide (BmimTFSI) は、カチオンのアルキル鎖 (エチル基: EmimTFSI、ヘキシル基: HmimTFSI) やアニオン (BF₄⁻, PF₆⁻) を置換することで、溶媒粘度が大きく変化する。しかし、100 ps 以

内のピークシフトの減衰には有意な差が表れなかった。時間分解蛍光測定による9,9'-Bianthrylの電荷分離反応のダイナミクス測定でも同様の傾向が見られた。⁵⁾

また、アルキル鎖長の対応した一級アルコール（エタノール、1-ブタノール、n-ヘキサノール）と mim 中でのピークシフトを比較すると、ピークシフト全体の減衰はアルコール中の方が明らかに速くなっているが初期の減衰はほとんど一致している。(Figure 3) これは mim のメゾスコピックな構造の緩和は遅いが、その中の局所構造の緩和は速くアルコールと同様のタイムスケールで初期の溶媒和が起こっているためと考えられる。

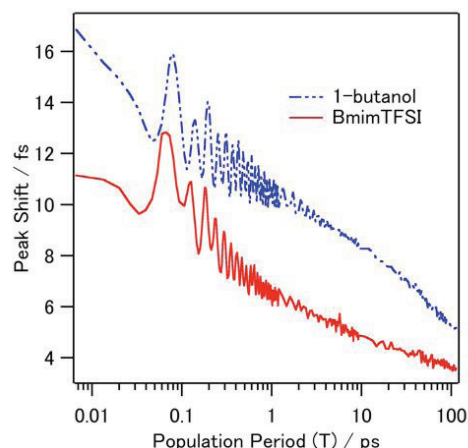


Figure 3. EmimTFSI, BmimTFSI, BmimBF₄ および 1-butanol 中でのフォトンエコーピークシフトの時間変化

アルキルホスホニウム系イオン液体の溶媒和ダイナミクス

Trihexyl (tetradecyl)phosphonium dicyanamide ([P(C₆)₃C₁₄]DCA)の溶媒粘度は 198 cP で、BmimBF₄ および BmimPF₆ の中間程度であるにも関わらずピークシフトの減衰は mim 中よりも大幅に遅くなっている。(Figure 4) また、[P(C₆)₃C₁₄]Cl の粘度は 1550 cP であり、はるかに高い粘度を持つにもかかわらず[P(C₆)₃C₁₄]DCA とほぼ同様の挙動を示した。Figure 5 はエコー信号の幅の時間変化を示している。aph のエコー幅は mim より細くなっており、溶液の不均一性が小さくなっていることを示している。定常状態の吸収スペクトルからも同様の傾向が見られる。これらから aph では mim の場合より、強固かつ巨大な溶媒構造が存在している可能性が示唆された。

講演では他のデータも含め詳細な議論を行う予定である。

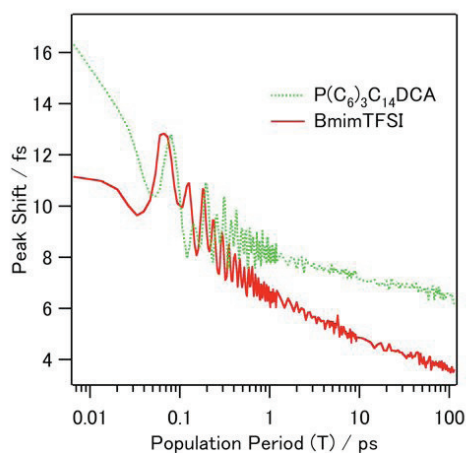


Figure 4. mim および aph 中でのフォトンエコーピークシフト時間変化の比較

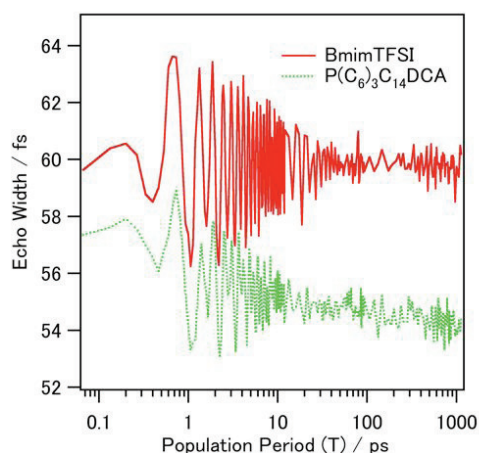


Figure 5. mim および aph 中でのエコー信号幅の時間変化

- 1) Hu, Z.; Margulis, C. J. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1097
- 2) Wang, Y.; Jiang, W.; Yan, T.; Voth, G.A. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1193
- 3) Ito, N.; Arzhantsev, S.; Heitz, M.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5771
- 4) Muramatsu, M.; Bansal, V.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H. 日本化学会第 89 春季年会 **2009**, 1PA-079
- 5) Nagasawa, Y. et al. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 15758