

アレーンルテニウム錯体を用いたイオン液体の開発

(神戸大院・理*、神戸大・理**)

○稲垣 堯*、森 翔大朗**、持田 智行*

【序】近年、イオン液体の開発と機能化に関する研究が内外で盛んに行われている。イオン液体とは通常融点 100 °C 以下の塩を指し、分光学など基礎的な面から電解液や反応溶媒など応用面にわたって幅広く研究がなされてきた。イオン液体の多くはオニウム塩であるが、私たちは、フェロセン誘導体をはじめとする種々の有機金属カチオンがイオン液体を普遍的に与えることを明らかにしてきた[1]。

これらは金属を含む新しい機能性液体であり、オニウム骨格を持たず、従来のイオン液体では実現不可

能な特徴ある物性や反応性を示す。例えばフェロセニウム系イオン液体は磁性流体であり、磁場中での固液変化に伴い磁化率変化を起こす。アレーンフェロセニウム系およびハーフフェロセニウム系イオン液体[2]は種々の化学反応を起こし、物性転換を生じる。

このような背景を基に、本研究では多様な反応性を示すアレーンルテニウム錯体をカチオンとする塩に着目した。[(arene)Ru(L-L)L']X (L-L = ethylenediamine, 2,2'-bipyridine など)の化学式で示される錯体は、ケトンへの水素移動反応触媒や CO₂ をギ酸に変換する触媒として機能することが知られている。これらをイオン液体化することが出来れば、溶媒を兼ねた超高密度触媒となり、連続合成等への展開が期待できる。本講演では、Figure 1 に示したアレーンルテニウム錯体をカチオンとするイオン液体の合成、安定性、熱的性質、反応性について報告する。アレーン配位子としてはシメンおよびベンゼンを用いた。ここでは低融点化、低粘度化を実現するため、テトラアルキルエチレンジアミン誘導体 (RMe₃en)を二座配位子(L-L)として用いた。また、物性・反応性の比較のために、チオエーテル系配位子を用いた錯体も合成した。チオエーテル系配位子は金属との配位力が比較的に弱いため、配位子交換反応の検討にも有用である。

【結果・考察】 目的の錯体は Scheme 1 に示すルートで合成した。ダイマー[(arene)RuCl₂]₂ に二座配位子を作用させると、ダイマーの開裂が起こり Cl 塩が生成する。続いてアニオン交換を行い、得られた PF₆ 塩を EtOH 又は MeOH から再結晶を行うことでアレーンルテニウム錯体を比較的高収率 (70-90%) で単離した。TFSA 塩は対応する PF₆ 塩と LiTFSA とのアニオン交換反応によって定量的収率で得られた。

得られた TFSA 塩の融点はアレーン配位子に大きく依存した。すなわちシメン体はほとんどが室

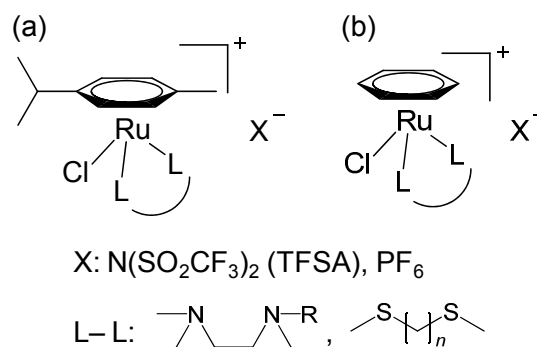
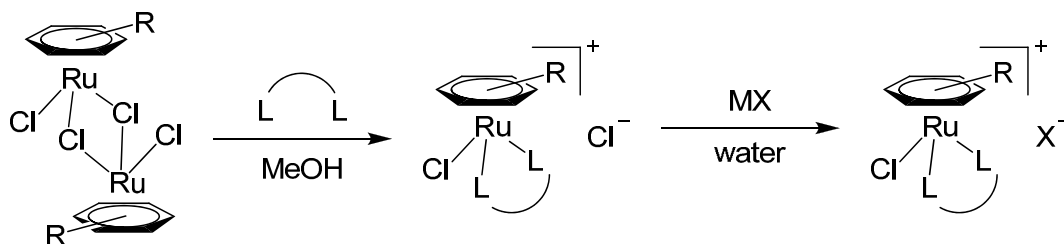


Figure 1. アレーンルテニウム錯体の一般式。

(a) Cymene 錯体, (b) Benzene 錯体。

温イオン液体となったが、ベンゼン体は極めて高融点であった。例えば L-L = EMe₃en の場合、シメン体は室温液体であるのに対し、ベンゼン体は m.p. 164 °C であった。また PF₆ 塩はすべて結晶として得られた。このように TFSA アニオンの使用と、環へのアルキル基の導入が低融点化に大きく寄与することがわかった。

得られたルテニウム系錯体はすべて酸素や光に安定であり、熱安定性にも優れていた。例えばシメン体の TFSA 塩(L-L = Me₄en)の分解温度は 175 °C (-3wt%) であり、鉄系錯体からなるイオン液体の欠点であった低熱安定性 [3]が回避されている。



Scheme 1. アレーンルテニウム錯体の合成スキーム

[(cymene)RuCl(Me₄en)]PF₆ については単結晶が得られたため、X 線構造解析により分子構造を明らかにした (Figure 2)。この分子では Ru が不斉中心となり、光学異性体が 1 : 1 で含まれるラセミ結晶が得られた。アレーン環の上から観察するとイソプロピル基と Cl が重なる配置となっていた。なお反応生成物にはエチレンジアミン部位の Et 基の置換位置が異なる立体異性体 (ジアステレオマー) も含まれていたが、再結晶により、Et 基が Cl 配位子と同一側に置換した錯体が純物質として得られた。このジアステレオマーが優先的に生じるのは、アレーン環とアルキル基の間の立体障害のためと考えられる。

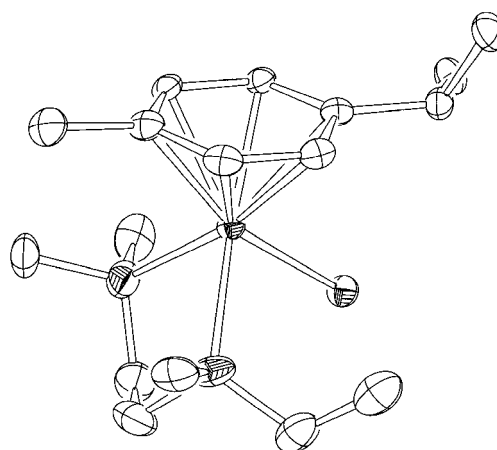


Figure 2. [(cymene)RuCl(EtMe₃en)]PF₆ のカチオンの分子構造

チオエーテル系配位子 bis(alkylthio)methane ($n = 1, 3$) を用いた場合には、金属-配位子間でそれぞれ 4 員環、6 員環のキレート環を持つ錯体が生成した。アルキル鎖長に対して生成したキレート環の安定性が変化したため、生成物の反応条件依存性についても検討した。

講演では、これらのアレーンルテニウム錯体が示す特徴的な反応性についても述べる。

[1] T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **39**, 572 (2010); [2] 稲垣、持田、第 3 回分子科学討論会、1B02.

2B13

イオン液体中における常磁性溶質の回転異方性に関する EPR 分光 -特に溶質・溶媒間相互作用に着目して-

(東工大院 理工*, 生命理工**) ○三宅祐輔*, 赤井伸行*, 河合明雄*, 渋谷一彦*, 小口真一**, 北爪智哉**

【序】 イオン液体はカチオン、アニオンのみから構成される常温付近で液体状態をとる物質である。その組み合わせにより電気伝導性・粘性等の物性を幅広くコントロールできることから新規の溶媒としての活用が期待される。溶媒の利用においては溶質・溶媒間相互作用や溶質の並進・回転といった基本ダイナミクス情報が重要であると考えられる。これまで、代表的な高粘度イオン液体 BmimPF₆, BmimBF₄[1]中において、nitroxide ラジカル溶質の回転が Stokes-Einstein-Debye の式に従わず、粘度で予測されるよりも低い摩擦しか感じずに回転拡散することが示されている[2]。本研究では nitroxide ラジカルを溶質とした回転で異常をもたらすイオン液体と溶質の相互作用を、より深く理解することを目的とした。Nitroxide ラジカルの CW EPR スペクトルを解析することで、超微細構造定数 A および回転異方性決定し、イオン液体中における溶質の回転および溶質・溶媒間の相互作用の異方性に関する議論を行う。

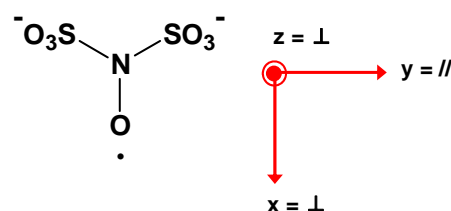


図 1 PADS (= peroxyamine disulfonate) ラジカル

【実験】 溶質には nitroxide ラジカルの一種である PADS (図 1)を用いた。PADS が ¹H 核スピンの影響を持たないため、他の H 原子を含む nitroxide ラジカルと比較して EPR スペクトルの定量解析が容易になるためである。イオン液体は、真空中約 320 K に 3 日間放置することで水分を除き、PADS を溶解、ろ過し、2 mM 以下の溶液を調整してサンプル管内に封入した。EPR 測定は X-band パルス EPR 分光器 (Bruker ESP580)を用いた。

【結果と考察】 図 2 は BmimPF₆ 中に希釈した PADS の CW EPR スペクトルである。PADS には NO 基があり、EPR スペクトル中に ¹⁴N 核スピンによる 3 重分裂が見られる。低粘度溶液中では、高速の回転運動により 3 本の強度比が等しくなるが、高粘度溶媒中では回転が遅くなり、各分子軸周りの回転速度の違いを反映して強度比が異なる。本研究では、3 方向の分子軸 (図 1)のうち y 軸を主軸にとり、y 軸方向の回転を//、それとは垂直な方向を等価な ⊥ と示し、2 方向の回転に関する解析を行った。EPR スペクトルを以下の式[3]

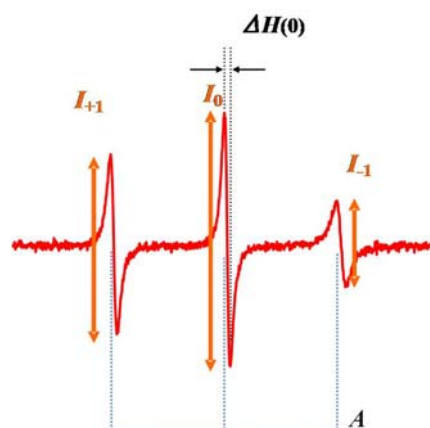


図 2 BmimPF₆ 中の PADS の CW EPR スペクトル (295 K)

$$B(\tau_{//}, \tau_{\perp}) = \frac{1}{2} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} - \sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} \right)$$

$$C(\tau_{//}, \tau_{\perp}) = \frac{1}{2} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} + \sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} - 2 \right)$$

に基づいて解析することで、回転相関時間の2成分 τ_{\perp} , $\tau_{//}$ の比である回転異方性の値 $N = \tau_{\perp} / \tau_{//}$ を決定した。式中の強度 I_{+1} , I_0 , I_{-1} , 線幅 $\Delta H(0)$ は図2に示した。また、分子の形状から予測される回転異方性が実測と合うか検討するため、対称こま型回転体の回転相関時間を決定する式

$$\tau_i^{calc} = \frac{4\pi r_{//}^3}{3k_B} \sigma_i \left(\frac{\eta}{T} \right) \quad (i = \perp \text{ or } //)$$

に基づき、 τ_i^{calc} を計算した。式中 $r_{//}$ は主軸周りの回転半径、 k_B は Boltzman 定数、 σ_i は回転体のサイズにより決まる定数を示す。各イオン液体および有機溶媒

N-methylimidazole 中において EPR スペクトル解析より決定した N 値と対称こま型回転体に関する計算値の結果を表1にまとめた。有機溶媒 *N*-methylimidazole 中において $N=2.1$ となり計算結果 $N = 1.8$ と近い値を示した。一方、イオン液体中で測定した値は $N = 3 \sim 5$ となり、計算値より高い値を示した。これはイオン液体中では PADS の分子サイズで予測されるよりも主軸周りの回転が垂直方向よりも容易であることを示す。PADS では、 SO_3 部分とイオン液体のカチオン間にクーロン力が働くと考えられる。この場合、垂直まわりの回転に力が働かないが垂直方向においては摩擦が大きくなり、このために τ_{\perp} が遅くなると考えられる。

また、EPR スペクトルの分裂幅より超微細構造定数 A を決定した (図2)。 A 値は nitroxide ラジカルの N 原子上の電子スピン密度に比例する。これまでイオン液体中において nitroxide ラジカル ATEMPO[1] の A 値が、溶媒の極性を表す指標である $E_T(30)$ 値に良い相関を示すことが報告されている (図3) [4]。一方、PADS 溶質の A 値は $E_T(30)$ の値に関わらず、ほぼ一定値を示している。これは PADS 溶質の NO 部位に対する溶媒相互作用があまり大きくない可能性を示唆している。

[1] Bmim; 1-butyl-3-methylimidazorium,

Emim; 1-ethyl-3-methylimidazorium,

Tf₂N; bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, N₃₁₁₁; *N, N, N*-trimethyl-*N*-propylammonium

Py₁₄; 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, ATEMPO; (4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)oxyl

[2] Y. Miyake *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 124 (2009) [3] S. A. Goldman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 716 (1972)

[4] A. Kawai *et al.*, *Chem. Lett.*, **33**, 1464 (2004)

表1 各溶媒中の PADS の N 値と対称こま型回転体に関する N の計算値の比較

	$N = \tau_{\perp} / \tau_{//}$
PyTf ₂ N	3.0 ± 0.6
N ₃₁₁₁ Tf ₂ N	3.1 ± 0.2
BmimTf ₂ N	3.4 ± 0.4
EmimBF ₄	3.5 ± 0.2
BmimBF ₄	3.6 ± 0.2
DEME Tf ₂ N	3.7 ± 0.3
EmimEtOSO ₃	4.0 ± 0.3
BmimPF ₆	4.2 ± 0.5
DEME BF ₄	4.7 ± 0.2
BmimCH ₃ OSO ₃	5.0 ± 0.1
<i>N</i> -methylimidazole	2.1 ± 0.3
対称こま型回転体に関する計算値	1.8

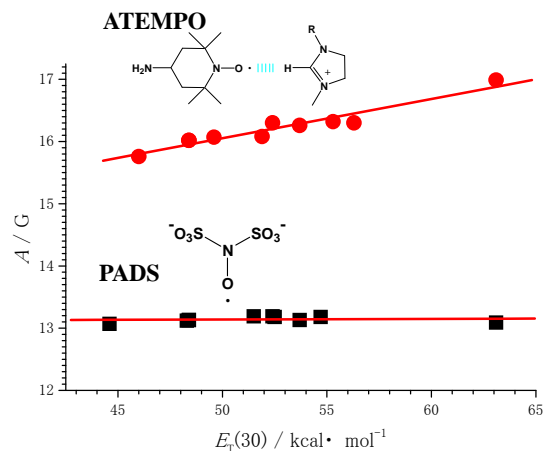


図3 $A - E_T(30)$ プロット (●; ATEMPO 溶質, ■; PADS 溶質)

2B14

イオン液体中の酸素分子による励起状態緩和ダイナミクス

(東工大 理工) ○河合明雄, 文字群生, 塩崎雄大, 赤井伸行, 渋谷一彦

【序】20世紀末に、室温大気下で安定に存在できる熔融塩が広く認識されるようになり、イオン液体と呼ばれるようになった。この新しい分類の液体にはユニークな物性が数多くあり、そのような物性を発現する仕組みについて興味をもたれている。イオン液体の物性を、液体として長い間知られてきた分子性液体と比較すると、特異性が強調されるような実験的発見が数多く報じられている。例えば溶質の拡散運動に関しては、分子性液体でよく成り立っていた Stokes-Einstein の式が、イオン液体中では適用できないとする成果がいくつも挙がっている。多くの研究者の結論によれば、イオン液体中の溶質分子は SE の式で予測されるよりも速く並進拡散する場合が多い [1-3]。この例のようなイオン液体の特異性に関しては、MD 計算によって浮かび上がってきた液体中のマイクロ構造に関する描像と関連付けて説明されることが多い。

我々は、イオン液体中での光化学反応ダイナミクスに興味があり、それを理解する上で必要なイオン液体の性質を研究している。最近では、光励起状態の溶存酸素消光を正しく理解するために、酸素分子の溶解や拡散運動、励起状態との衝突錯体形成と錯体内緩和過程、などについて報告してきた。本研究では、酸素分子拡散と酸素の溶解の関わりについて、いくつかの分光学的な実験結果を材料に議論したい。

【実験方法】主な分光計測として (1) ナノ秒レーザーによる過渡吸収測定、(2) 酸素の励起状態 (一重項酸素, $O_2^1\Delta_g$) からの近赤外発光の時間分解計測、を室温にて行った。(1)

では、メチレンブルー(MB)の三重項が溶存酸素で消光される過程を、OPOレーザー(657nm; MBの吸収ピーク波長)を励起光源として、T-T吸収により観測した。サンプルの溶存 O_2 濃度は、任意の混合比の O_2/Ar 混合ガスをバブリングすることで変化させ、様々な O_2 濃度のサンプルに対して三重項寿命を決定した。(2)の近赤外分光では、1270nm付近のりん光を干渉フィルターあるいは近赤外分光器を通し、近赤外用光電子増倍管(浜松ホトニクス C7990-11)を組み合わせて時間分解観測した。 $O_2^1\Delta_g$ の発生は、MBやポルフィリン三重項の溶存酸素への光増感反応で行った。サンプルの酸素濃度は、空気飽和条件あるいは酸素ガスのバブリングにより調整した。

溶媒には、分子性溶媒として、水、アセトニトリル、アセトン、メタノール、エタノール、イオン液体として[Bmim][Tf₂N], [Bmim][PF₆], [Bmim][BF₄], [Emim][Tf₂N], [MeBuPyrr][Tf₂N], [N_{6,2,2,2}][Tf₂N] (略称: 図1)などを用いた。イオン液体の粘度は、回転型粘度計(Brookfield, DV-II+Pro)を用いて測定した。

【結果と考察】MB 三重項の溶存酸素による消光速度定数 k_q を過渡吸収法によって決定し、

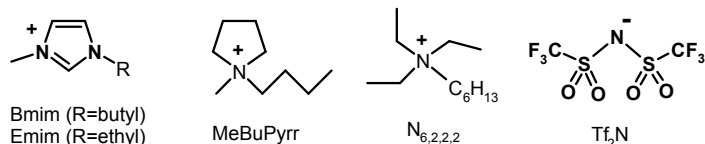


図1 用いたイオン液体のカチオンとアニオンの構造式

$^3\text{MB}^*-\text{O}_2$ 衝突対内で消光が起きる量子効率 $\Phi (= k_q / k_{diff})$ を計算した。図 2 は、この結果を溶媒中での MB 回転相関時間 t に対してプロットしたものである。拡散速度定数 k_{diff} については CV 測定で決定された既報の O_2 拡散係数[2]と Smoluchowski の式から求め、分子性溶媒中の k_{diff} は Stokes-Einstein の式に粘度を代入して拡散係数を求め、これを Smoluchowski の式に適用して求めた。また回転相関速度については Stokes-Einstein-Debye の式を用い、MB の Stokes 半径 0.46nm および溶媒粘度より計算した。

Φ の値は、粘度の低い分子性溶媒中では 0.03~0.12 と小さいが、粘度の高い RTIL 中では 0.1~1.0 と大きい。いずれの場合も、 Φ は MB の回転相関時間に対して比例関係がみられる。衝突錯体内での消光は、衝突対の一重項、三重項から起き、五重項は関与しない。しかし、衝突対内で五重項からの ISC が効率よく起これば、一重項や三重項からの緩和が増えて Φ の値が大きくなる。今回、回転相関時間が長いほど Φ が高い値を示したのは、回転が抑えられることで MB 三重項の異方的なスピン双極子相互作用が働き、ISC が速くなったためと理解できる。

衝突錯体内での回転拡散とは別に、酸素や MB の並進拡散も消光に大きく関わる過程である。並進拡散速度は、消光の速度定数の上限値を決める重要な過程で、特に O_2 は MB よりはるかに小さな分子であるために O_2 の拡散が重要と思われる。従って、 O_2 の並進拡散速度や O_2 のイオン液体中における溶媒和に関する研究もあわせて行った。並進拡散速度については、既報の拡散定数や消光速度定数から Stokes-Einstein の式からのずれを議論する。また O_2 の溶存状態については、 O_2 を直接観る有効な方法が限られているため、ここでは $\text{O}_2^1\Delta_g$ のりん光をモニタして研究した。りん光が溶媒によってどのようにピーク波長シフトするかを測定し、イオン液体中での溶媒和に関する知見を議論する。主な成果としては、 $\text{O}_2^1\Delta_g$ のりん光ピーク波長が、アルカン系の有機溶媒中における値に近いことが示された。このことは、イオン液体に溶解している O_2 がイオン液体中の無極性なドメイン構造中に分布していることを示していると考えた。この溶存モデルをもとに、 O_2 の並進拡散運動についても議論したい。

【文献】

- [1] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4815 (2005).
- [2] X-J Huang, E.I.Rogers, C.Hardacre, R.G.Compton, *J. Phys. Chem. B* **113**, 8953 (2009).
- [3] Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **128**, 164514 (2008).

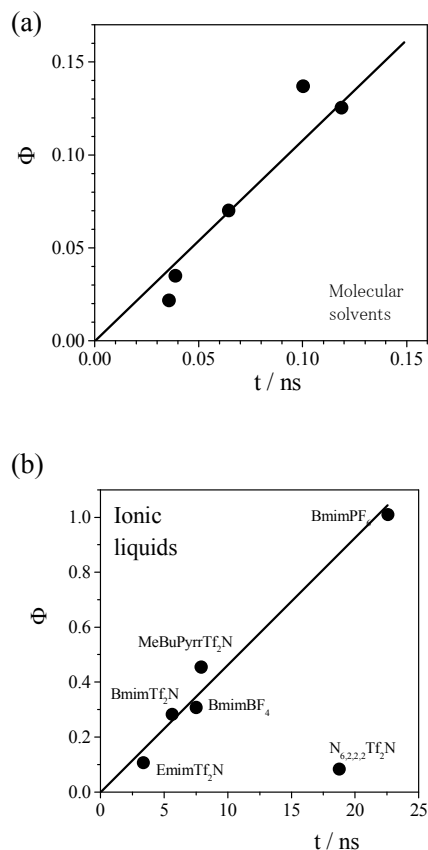


図 2 消光の量子効率 Φ と MB の回転相関時間の関係

分子動力学法による $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体・ n -ヘキサン混合系の構造とダイナミクスの解析

(産総研・ナノシステム¹, 産総研・ユビキタス²) ○都築誠二¹, 篠田渉¹, 三上益弘¹, 松本一²

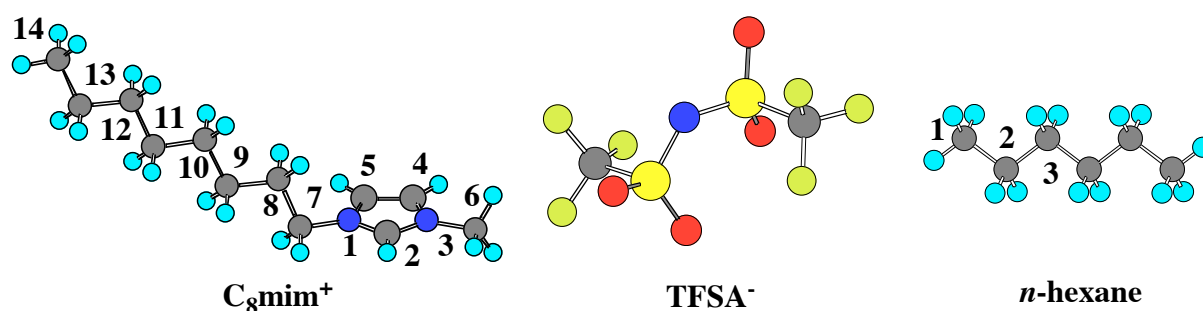
【序】 イオン液体は低い蒸気圧、難燃性、電気伝導性などの特徴から、反応溶媒、電解質などへの応用が期待されている。イオンの自己拡散係数はイオン液体の粘度やイオン伝導度とも密接に関連しており、イオン液体を電解質などに利用する際には重要な物性である。イオン液体中のイオンの自己拡散係数については NMR による測定や分子動力学法による計算が報告されているが、イオン液体中の溶質の拡散の詳細についてはよく分かっていない。イオン液体は粘度の高い液体だが、イオン液体中で溶質は比較的速く運動している可能性も示唆されている。そこで、 $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体・ n -ヘキサン混合系の分子動力学シミュレーションを行い、イオン液体の液体構造とイオン液体中のイオンとアルカンの運動の解析を行ったのでその結果を報告する。

【方法】 分子動力学計算には MPDYN プログラム[1]を使った。分子動力学計算では一部のパラメータを修正した Lopes らのイオン液体用の OPLS 力場を使った[2,3]。1 気圧、403 K の条件下で 200 個のイオンおよび n -ヘキサンからなる混合系の 20 ns のシミュレーションを行い、動径分布関数、自己拡散係数の計算を行った。

【結果】 図1に C_8mim^+ , $TFSA^-$ の構造を示す。図2には計算された $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体中のカチオンのアルキル鎖の炭素原子間の動径分布関数を示す。 $C_{14}-C_{14}$ の動径分布関数は 4 Å 付近にピークを持っており、イオン液体中ではアルカン鎖が会合し、疎水性のドメインを形成していることを示している。図3に $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体にモル分率 18 % の n -ヘキサンを加えた場合の n -ヘキサンの C_3 とカチオンのアルキル鎖の炭素原子間の動径分布関数を示す。 C_3-C_{14} の動径分布関数は 5 Å 付近にピークを持ち、 n -ヘキサンがカチオンのアルキル鎖と近接していることを示している。カチオンのアルキル鎖が形成する疎水性ドメイン中に n -ヘキサンは存在すると思われる。

$[C_8mim][TFSA]$ イオン液体に混合する n -ヘキサンの割合を変えた場合のイオン液体中のカチオン、アニオン、 n -ヘキサンの自己拡散係数の変化を図4に示す。 n -ヘキサンの自己拡散係数はカチオン、アニオンよりもはるかに大きく、イオン液体中の n -ヘキサンはイオンよりも速く運動していることが分かる。また、 n -ヘキサンの割合が大きくなると n -ヘキサンの自己拡散係数は急激に大き

図1



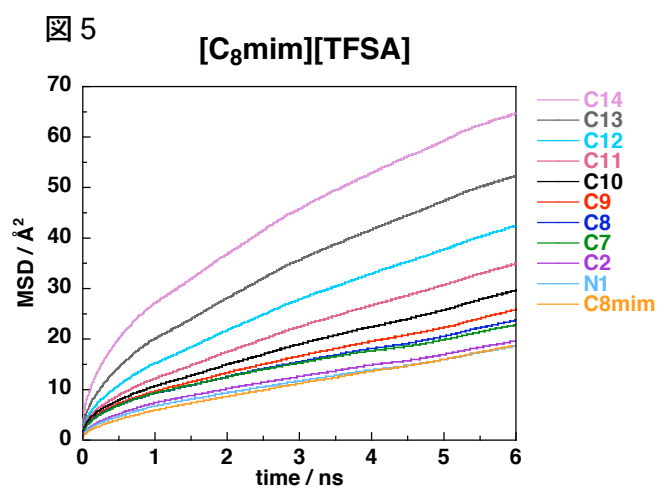
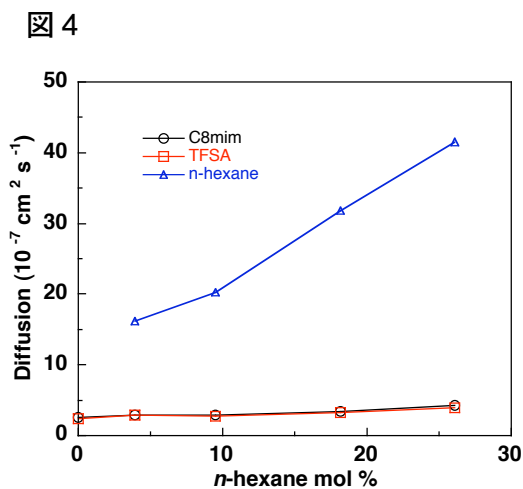
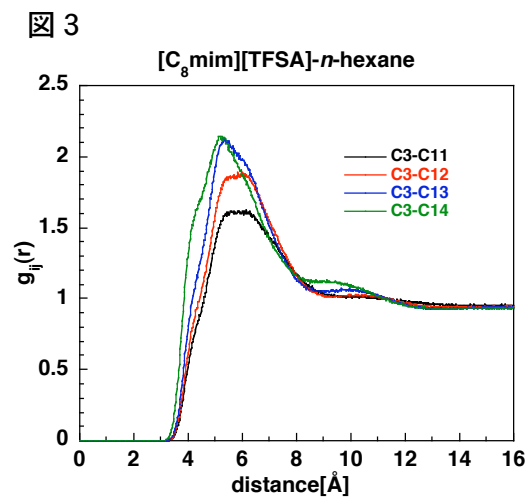
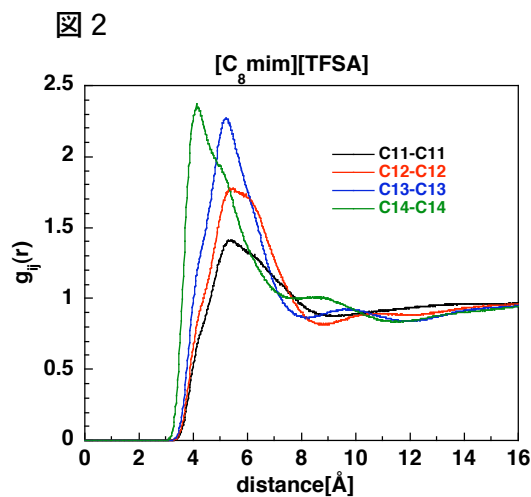
くなる。 n -ヘキサンが増加すると、カチオン、アニオンの自己拡散係数も増加した。 n -ヘキサンのモル分率が 26 % の場合のカチオン、アニオンの自己拡散係数は、 n -ヘキサンを含まない場合よりも約 60 % 大きかった。図 5 には $[C_8mim][TFSA]$ イオン液体中のカチオンのアルキル鎖の炭素原子の平均二乗変位を示し、イミダゾリウム環を構成する炭素原子や C_8mim^+ カチオンの平均二乗変位と比較した。イミダゾリウム環を構成する炭素原子 (C_2) の平均二乗変位はカチオンの平均二乗変位とほぼ一致している。一方、アルキル鎖の末端付近の炭素原子 (C_{14} , C_{13}) の運動はカチオン全体の運動よりもかなり速い。これはイオン液体中ではイオン全体の並進運動と比べると、疎水性ドメイン中のアルキル鎖の炭素原子の運動はかなり速いことを示している。これらの結果は n -ヘキサンが小さいことだけでなく、疎水性ドメインを構成するアルキル鎖の運動が高速なことも n -ヘキサン拡散が速いことの原因になっていることを示唆する。

【文献】

[1] <http://staff.aist.go.jp/w.shinoda/MPDyn/index.html>

[2] Lopes, J. N. A. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 2038.

[3] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 10641.



MFE プローブを用いたイオン液体のアルキル鎖長効果の研究

(埼玉大学院・理工¹, 物材機構²) ○岡田倫英¹, 矢後友暁¹, 高増正², 若狭雅信¹

【序論】イオン液体はアニオンとカチオンからなる液体で、不揮発性、電気伝導性、安定性などの特異な物性によりグリーンケミストリー、電気化学、ナノ化学などの多くの分野で注目されている液体である。近年、イオン液体は様々な研究から通常の有機溶媒と異なり、局所構造が存在するとの報告があるが、まだその詳細は明らかにされていない。

光反応に対する磁場効果(MFE)は、反応中間体ラジカル上の不対電子スピンと外部磁場が相互作用することによって生じる現象であり MFE は反応場に強く依存するので、反応場を評価できるプローブとして用いることができる。すでに我々の研究室ではベンゾフェノン(BP)とチオフェノール(PhSH)間の水素引き抜き反応における MFE の研究で、イオン液体中に局所構造が存在することを提唱した^{1),2)}。本研究では重原子を含まない系における励起三重項ベンゾフェノン(³BP*)とフェノール(PhOH)の水素引き抜き反応に対する MFE を検討し、アルキル鎖長が異なるイオン液体中を用いアルキル鎖長が反応場に対してどのような影響を与えるのかを調べることを目的とする。

【実験】低磁場領域では電磁石、高磁場領域では水冷式ビッター型パルスマグネットをそれぞれ組み込んだ、ナノ秒過渡吸収装置を用いた。プローブ光はキセノンフラッシュランプを用い、励起光は Nd:YAG レーザーの第3高調波 (355 nm) を用いた。イオン液体に BP(20 mM)と PhOH(110 mM)をそれぞれ溶かして、Ar バブリングした後にマグネット内に置かれた石英セルに導入し、0-25 T の磁場下でナノ秒過渡吸収法により検討した。

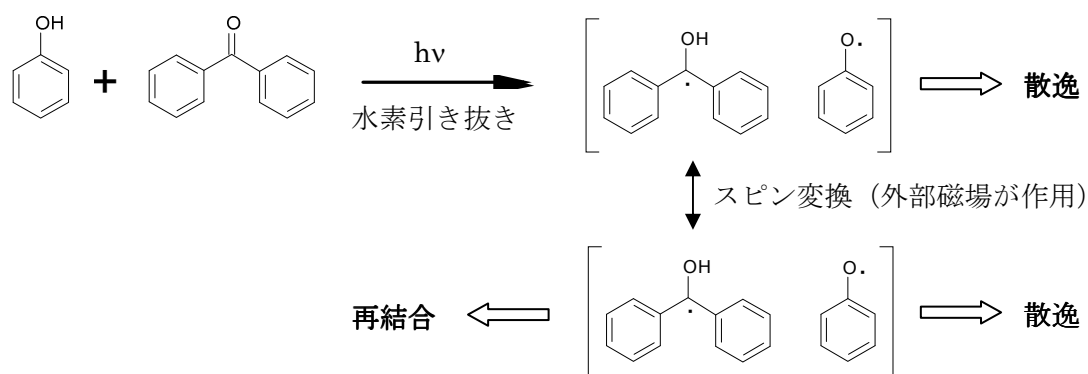


図1 BP と PhOH の光化学反応

【結果と考察】図2はイオン液体 *N,N,N*-Trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TMPA TFSA)中でのBPの光励起により生じた³BP*と、水素引き抜き反応により生じたベンゾフェノンケチルラジカル(BPK)の吸収の時間変化を示している。この図が示すように、25 Tの磁場を印加することで13%のラジカル収量の減少を確認した。よりアルキル鎖長の長いイオン液体 *N,N,N*-Trimethyl-*N*-octylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(TMOA TFSA)中で25 Tの磁場を印加した場合は約10%のラジカル収量の減少を確認した。図3にBPKの低磁場領域における相対散逸ラジカル収量 $R(B) = Y(B \text{ T})/Y(0 \text{ T})$ を各イオン液体中で測定したものを示す。TMPA TFSA中では2%ほど増加(hyperfine coupling機構)したのち減少(Δg 機構)し、TMOA TFSA中では5%と大きく増加し、より高磁場で $R(B)$ の減少を確認した。

TMOA TFSA中の方がラジカル対の束縛が強いため hyperfine coupling機構の寄与が大きくなったと考えられる。このことからアルキル鎖長が長くなることで局所構造の束縛が強くなることが示唆される。

当日は、高磁場までの磁場依存性とアルキル差長が局所構造に与える影響についても詳しく議論する。

【文献】

- 1) Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 9434-9436.
- 2) Hamasaki, A.; Yago, T.; Takamasu, T.; Kido, G.; Wakasa, M. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3375-3379

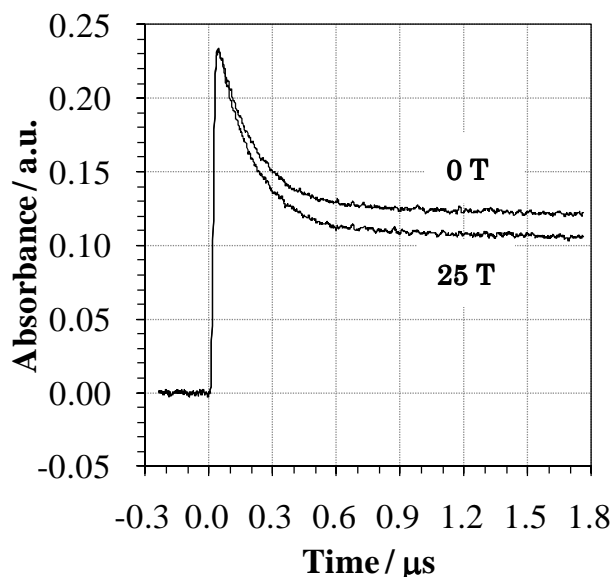


図2 545 nmにおける³BP*(初期の速い減衰成分)とBPK(遅い減衰成分)の吸光度の時間変化

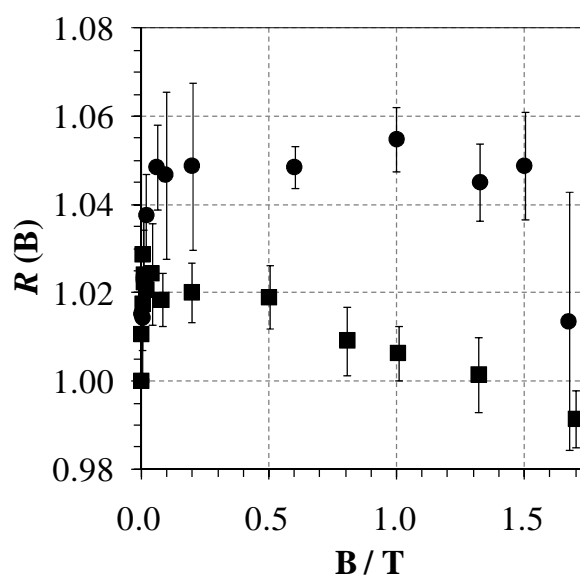


図3 BPKの磁場依存性 (●:TMPA TFSA中、■:TMOA TFSA中)

Hydrophobicity/Hydrophilicity Index of Solutes in Aqueous Solutions:

Is methyl group always hydrophobic?

○Koga Yoshikata,¹ Westh Peter,² Nishikawa Keiko,³ Subramanian S.¹Chemistry, U. British Columbia,¹ NSM Research, Roskilde U.,² 千葉大融合³

We devised what we call 1-propanol(1P) probing methodology.¹ It is a thermodynamic study of ternary systems, 1P – sample(X) – H₂O, where X is the test sample, the hydrophobicity or hydrophilicity nature of which is to be indexed. We experimentally determine what we call the 1P-1P enthalpic interaction function, H_{1P-1P}^E , which is the model-free third derivative of G . The x_{1P} (mole fraction of 1P) dependence of H_{1P-1P}^E pattern takes a peak type anomaly characteristic of a hydrophobic 1P, and this peak marks the onset where the integrity of liquid H₂O is lost. By the presence of X, the H_{1P-1P}^E pattern is modified within the respective mole fraction limit where the integrity of H₂O is retained. The manner in which the pattern is modified gives information about hydrophobicity/hydrophilicity and the strength. For certain ions, their hydration numbers can also be determined.¹

Figure 1 shows the results plotted in a 2-dimensional map. H₂O sits at the origin and the probing 1P is necessarily placed at B (-1, 0). The westward direction of the abscissa indicates hydrophobicity and/or hydration number, while the southward direction of the ordinate shows hydrophilicity. The northward direction is therefore negative hydrophilicity. The distance from the origin indicates the strength of each propensity. Amphiphiles spread out in the southwest direction on the map. The west and southward components signify the hydrophobic and the hydrophilic components. This power of distinction became possible since we used the third derivative quantity of G . Furthermore, the hydration of some ions can now be identified and their hydration numbers can be determined.¹

The loci of mono-ols span from methanol (ME) at (E) in Fig. 1 to tert-butanol(TBA)(D) monotonously and to 2-butoxyethanol(BE)(S). The distance from the origin points the relative hydrophobicity ranking to be ME < 2P < 1P < TBA < BE in the increasing strength, which is consistent with our suggestion based on the behavior of third derivative quantities in binary aqueous alcohols.²

Relative to these alcohol series, the locus for trimethylamine-N-oxide(TMAO) on the map is surprisingly close to the origin (H₂O). The latter fact was suggested for trehalose as a manifestation of effective “osmolyte” in various organisms at the water-stressed situation.³ We note there are two more sets of equally surprising results in the map involving the N-methyl groups (attaché to N). Compare the loci of NH₄⁺ (M) and N(CH₃)₄⁺ (H). Replacing H- with CH₃- does not change the resulting N(CH₃)₄⁺ hydrophobic at all, and its hydrophilicity increases! Urea(UR) at (J) on the map, on converting four H's on amino group to four CH₃-s, moves the locus of resulting tetramethylurea(TMU) to point K. TMU apparently gains hydrophobicity near to but smaller than point C for 2P, while TMU's hydrophilicity is now much larger than UR. On replacing both NH₂- on UR with CH₃-, the resulting acetone (AC) shown at point L retains about the same hydrophilicity as UR, while AC's hydrophobicity increases to a little less than that for 2P (point C). This suggests that the hydrophilic effects of NH₂- in UR is marginal in comparison with that by >C=O.

Thus we point out within our 1P-probing methodology that N-methyl groups do not promote hydrophobicity but rather enhancing hydrophilicity. Although these findings seem surprising at first sight, they may be rationally understood in the following manner. Starting with comparison between NH₄⁺ vs. N(CH₃)₄⁺, H in NH₄⁺ is highly acidic due in part higher

electro-negativity of N than C, particularly so in aqueous environment. It is readily neutralized by a single H₂O as indicated by the hydration number 1±1 as we found experimentally.¹ The influence of a positive charge is thus of short range. N(CH₃)₄⁺, on the other hand, the central positive charge is protected from direct attacks from H₂O. The protected charge on N in the hydrophobic pocket induces dipoles on the surrounding H₂O molecules, which in turn encourages H on methyl groups to form hydrogen bonds with H₂O. Such weak hydrogen bonds involving N-methyl groups have been known.^{4a, 4b} Thus, N(CH₃)₄⁺ acts as purely a hydrophile. For UR(J), our observation suggested that the hydrophilicity of NH₂- itself is marginal. Thus, on replacing amino group with methyl group, the resulting AC(L) does not lose hydrophilicity, and gain hydrophobicity as much as expected for the one with two methyl groups, in between ME(E) and 2P(C). When H on amino group is replaced by methyl, not only hydrophobicity is lower than expected for containing four methyl groups, but also hydrophilicity increases drastically. The difference between AC and TMU is no doubt due to the difference between C-methyl and N-methyl. In addition to higher electro-negativity of N, the latter has a lone pair on non-bonding π-orbital. This enhances e-donating tendency of N-methyl further resulting in ease in making hydrogen bond to surrounding H₂O via methyl H's. A similar scenario could be applicable for low hydrophobicity and low hydrophilicity of TMAO. In aqueous media, TMAO is more likely to be in the form (CH₃)₃N^{δ+}-O^{δ-}, and CH₃-'s e-donating propensity is even more enhanced in addition to the presence of lone pair. Hence, N-methyl groups do not enhance hydrophobicity. The hydrophilicity of O is strong, but overall TMAO turns out to be amphiphilic with weak hydrophobicity and equally weak hydrophilicity. We therefore suggest that N-methyl is not strongly hydrophobic in aqueous solutions. In this regard, we note recent observations on S-methyl groups having the same tendency to donate electron towards S.^{5a, 5b} S has indeed a left over lone pairs.

References.

- (1) Y. Koga. *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*, Elsevier; Amsterdam (2007), Chapter VII and VIII.
- (2) Ref.(1) but Chapter V and VI.
- (3) Y. Koga, K. Nishikawa, P. Westh, *J. Phys. Chem. B* **111**, 13943 (2007).
- (4a) O. Takahashi, Y. Kohno, M. Nishio. *Chem. Rev.*, DOI101021/cr100072x. (4b) L. Brammer. In *Crystal Design: Structure and Function*. G. R. Desiraju, Ed., John Wiley & Sons, Chichester (2003). Chapter I
- (5a) Q. Li, G. Wu, Z. Yu. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1438 (2006) (5b) H.S. Biswal, P.R. Shirhatti, S. Wategaonker. *J. Phys. Chem. A* DOI101021/jp102346n.

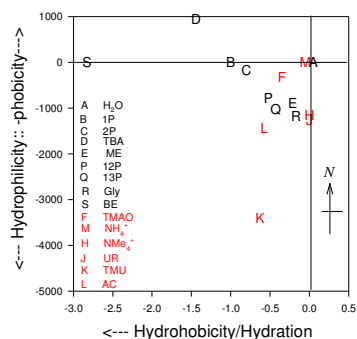


Figure 1 Hydrophobicity/Hydrophilicity Map.

過冷却水中の液-液転移近傍での溶媒和現象

(豊橋技科大) ○墨 智成, 関野 秀男

【研究背景】

4°C密度極大などに代表される水の熱力学的異常性は、過冷却下での High-density liquid (HDL)-Low-density liquid (LDL)間の液-液相転移に起因する可能性が示唆されている [1]. 水は慎重に冷却すると、大気圧下では 235K まで準安定な過冷却液体として存在する事が出来る. しかしながら、それ以下の温度では、水は結晶化してしまい、液-液相転移を直接観測する事は出来ない. 一方、上記の過冷却状態とは別に、150K 以下のガラス状態において、無秩序な分子配置を持つ二種類のアモルファス氷、High-density amorphous ice (HDA)および Low-density amorphous ice (LDA)が存在し、両者は相互に転移する事が確認されている[2]. 現時点では、これが不連続な一次相転移であるかどうか、厳密には確認出来ていないが、仮にこれが一次相転移であるとする、HDA と LDA の共存線は、結晶化領域のどこかで臨界点を持ち、これが液-液相転移の臨界点(第二臨界点と呼ばれている)に対応すると考えられる.

一方、分子シミュレーション法では、結晶化を回避して深い過冷却状態を容易に実現する事が出来る. そのため、幾つかの水の分子モデルにおいて、液-液相転移の相図が詳しく調べられている[3]. また、ソフトな斥力を持つ球状液体、例えば Jagla 流体は、液-液相転移を示す事が知られており[4], それに加え、水と同様な熱力学的異常性(密度極大)を有する事から、最近、注目を集めている. Buldyrev 等は、水の液-液相転移が、蛋白質の低温変性において、何らかの影響を及ぼす“仮説”に基づき、Jagla 流体を溶媒として用いた、疎溶媒性高分子鎖の分子動力学(MD)シミュレーションを行った. そして、液-液相転移の Low-density liquid (LDL)側の過冷却領域において、高分子鎖のグロビュール-コイル(G-C)転移が観測された. この結果は、水の様な熱力学的異常性が、蛋白質の低圧変性において、何らかの影響を及ぼす可能性を示唆しており、水を溶媒として用いた同様な解析が望まれる.

我々はこれまで、温度および圧力による蛋白質の変性の物理的起源を調べる目的で、疎水性高分子鎖を溶媒和自由エネルギー面のプローブ分子として用いた、液体の密度汎関数理論(DFT)に基づくマルチスケールシミュレーション解析を行ってきた. その結果、蛋白質の高温および低圧変性は、水の凝集性液体としての性質に起因した溶媒和現象であり、蛋白質表面での水の dewetting によって誘起される G-C 転移に対応する事が明らかと成った[6]. この結果から、室温においてでさえも、大気圧以下の低圧領域(気-液共存線近傍)において、常に変性状態が出現する可能性が示唆される.

一方、高圧変性に対応した G-C 転移に関しては、凝集性液体の性質だけでは説明出来ない事が明らかと成った. そこで我々は、水素結合ネットワークによる寄与を考慮するために、水の分子モデル(TIP4P/2005)を溶媒和として採用した液体の DFT に基づく解析へと研究を進めた. その結果、蛋白質表面による水素結合ネットワークの断絶に起因した周期の短い隙間の少ない高密度水和層の形成が、高圧変性に伴う体積減少の分子論的起源である事を見いだした. この新たな体積減少機構は、(平面壁や巨大溶質の)表面によって誘起される高圧下での一般的な水和現象であると言える.

本研究では、水の広範囲に及ぶ MD シミュレーションを実行し、液-液相転移の相図を決定すると共に、液体の DFT に基づくマルチスケールシミュレーション法を、過冷却水中での疎水性高分子鎖に適用し、その溶媒和挙動を液体論の立場で解析する。これにより、水の熱力学的異常性と蛋白質の低温変性との関連性および液-液相転移が溶媒和現象に及ぼす影響を明らかにする。

【計算方法】

水和自由エネルギー面のプローブ分子として、Lennard-Jones(LJ)モノマー512個が、結合角 109 度で連結された疎水性高分子モデルを採用した。水の分子モデルとしては、TIP4P/2005 を用いた。1bar~10000bar の間の等圧線上での 4000 分子による水の等温等圧 MD シミュレーションを行った。相転移近傍では、最大 $0.3 \mu\text{s}$ の計算を要した。積分方程式を使って、MD 法によって計算された動径分布関数を、動径距離 50nm まで延長することにより、水の構造因子を正確に決定した。これを用いて DFT の自由エネルギー汎関数を構築し、水中での疎水性高分子鎖のマルチスケールシミュレーションを実行した。

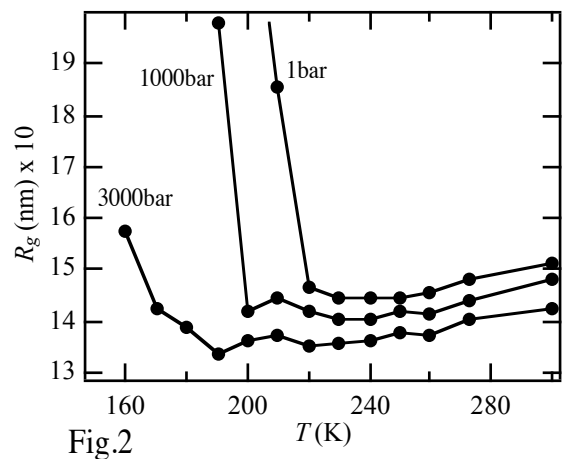
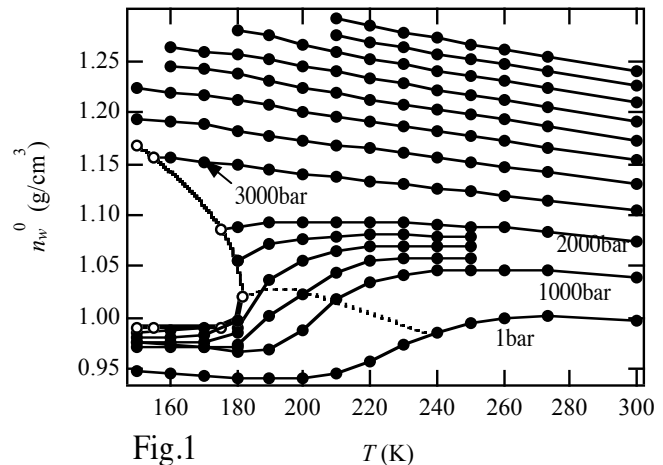
【結果および考察】

Fig.1 に圧力-温度面上での水の相図を示す。黒丸は計算点、白丸は計算結果から予想される液-液共存曲点および第二臨界点を示す。破線は密度揺らぎの尾根線(Widom 線)を示す。

Fig.2 に等圧線に沿った高分子鎖の慣性半径の温度依存性を示す。LDL 側へ向かう臨界圧力以下の等圧線(1bar および 1000bar)に沿った過冷却において、急激な G-C 転移が観測される。G-C 転移に伴うエントロピー変化 $\Delta S < 0$ の主な原因は、LDL 中での水和による体積減少に起因した水和エントロピーの損失として説明出来る。しかしながら、G-C 転移の温度が、蛋白質の低温変性の観測値よりかなり低い(深い過冷却領域にある)事から、これが低温変性に対応した現象であるとは、現段階では結論出来ない。高分子-水間引力相互作用の転移温度への影響を含め、更なる検討が必要である。

【参考文献】

[1] P. D. Debenedetti, J. Phys. Condens. Matter **15**, R1669 (2003). [2] O.Mishima, L.D.Clavert, and E.Whalley, Nature **314**, 78 (1985). [3] P. H. Poole *et. al.*, Nature (London) **360**, 324 (1992); H. Tanaka, Nature (London) **380**, 328 (1996); D. Paschek, Phys. Rev. Lett. **94**, 217802 (2005). [4] L. Xu, S. V. Buldyrev, C. A. Angell, and H. E. Stanley, Phys. Rev. E **74**, 031108 (2006). [5] S. V. Buldyrev *et. al.*, PNAS **104**, 20177 (2007). [6] T. Sumi *et. al.*, J. Chem. Phys. **132**, 165101 (2010); *ibid* **132**, 229901 (2010).



2B19

水溶液の軟 X 線吸収分光法： アルカリ金属イオン周辺の水の構造研究

(分子研¹, 総研大², 理研 XFEL³) ◦長坂将成^{1,2}, 初井宇記³, 小杉信博^{1,2}

【序】X線吸収分光法は特定原子の局所電子状態を調べる手法であり、その時間スケールは数フェムト秒であることが知られている。水溶液中の水素結合は数ピコ秒でそのネットワークを再構成するので、それよりも速い過程であるX線吸収は水溶液中の溶質周辺構造などをその場観測できる手法である。しかし軟X線の場合、溶媒の水による吸収が大きく透過法での測定が困難であった。これまでは真空中でX線吸収後の二次過程であるオージェ電子や蛍光収量により測定が行われてきたが、様々な補正が必要で基本的な水の電子状態の解釈についても議論があった。本研究では液体薄層厚を100 – 800 nmの範囲で制御できる液体セルを新たに開発して[1]、塩水溶液のO-K吸収端のX線吸収スペクトルを透過法で測定した。これにより水溶液中の陽イオン周辺の水の局所構造を調べた。

【実験】液体セルの模式図を図1(a)に示す。液体セルには4つの領域があり、それぞれを厚さ100 nmのSiN_x膜(NTT-AT N)で分けている。領域Iは真空であり、本実験ではUVSOR-IIの軟X線ビームラインBL3Uに接続している。領域IIとIVは常圧のヘリウムで満たしている。軟X線は領域Iから領域IIを経由して、液体薄層である領域IIIで吸収されて、領域IVにあるフォトダイオードで検出される。軟X線を透過するために液体層は1 μm以下にする必要があるが、図1(b)に示すように、2×2 mm²のSiN_x膜の支持板に20 μmの厚さのテフロンをスペーサーとして入れて、全体を圧縮することにより実現した。また領域IIIに液体を流すと、膜に厚さむらができるが、領域IとIIの間の膜のサイズを200×200 μm²として軟X線を絞って、液体層の一部分を透過するようにしてこの問題を解決した。また領域IIとIVのヘリウム圧を調整することにより、液体層の厚さ制御に成功した。X線吸収スペクトルは液体のない状態(I₀)と液体のある状態(I)の強度から、ln(I₀/I)の関係により求めた。これにより図2に示すように、液体の厚さを変えた水のX線吸収スペクトルが得られた。

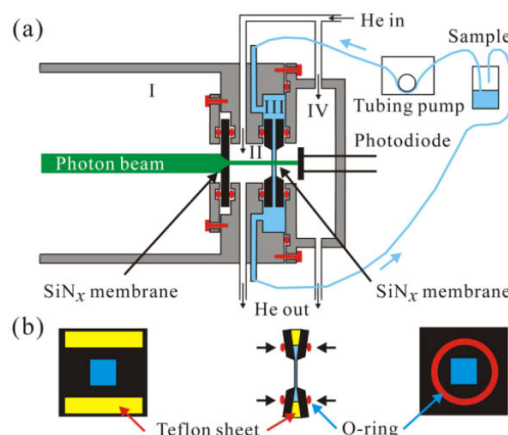


図1. (a) 液体セルの模式図。(b) 液体層(III)の詳細。

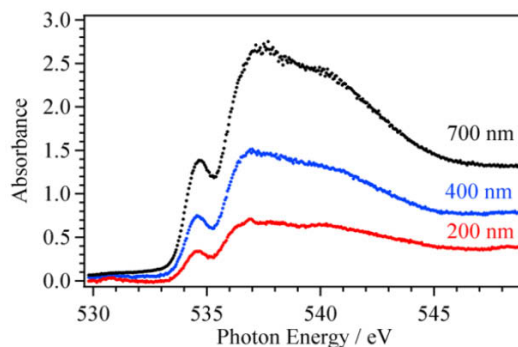


図2. 液体の厚さを変えた水のO-K吸収端のX線吸収スペクトル。

【結果と考察】水の X 線吸収スペクトルは図 3 に示すように、pre-edge (535 eV)、main-edge (537 eV)、post-edge (541 eV) の 3 つのピークがある。pre-edge は水分子の 1s から $4a_1^*$ への遷移に対応していて、周辺分子との局所的な相互作用によりその強度やエネルギー位置が変化する。水では水分子は隣の水分子が 4 配位しているが、自身の持つ水素が隣の分子の酸素に水素結合するドナーサイトと、隣の分子の水素が自身の酸素に水素結合するアクセプターサイトがある。液体の水、水溶液におけるドナーサイト、アクセプターサイトの局所構造と pre-edge との関係が議論の中心になっている。

最近、NaCl 水溶液の O-K 端の X 線吸収スペクトルにおいて、pre-edge の強度（エネルギー位置はほとんど変化なし）の濃度変化が観測された[2]。しかし、その変化がアクセプターサイトに配位する Na^+ イオンによるものか、ドナーサイトに配位する Cl^- イオンによるものなのか、分かっていない。そこで、本研究では(1) Na^+ イオンを共通として陰イオンを変えた実験、(2) Cl^- イオンを共通として陽イオンを変えた実験を行った。(1)の実験ではスペクトルにほとんど変化がなく、(2)の実験では、LiCl 水溶液で pre-edge の顕著なブルーシフトが観測された。さらに図 3 に異なる濃度の LiCl 水溶液の X 線吸収スペクトルを示したが、5M, 8 M の濃度(LiCl 一個あたり水分子が 10, 6 個の割合)の LiCl 水溶液においては、post-edge に対して、pre-edge と main-edge の強度が増えると共に、pre-edge が高エネルギー側にシフトするのが確認された。

そこで、調製した水溶液のモル濃度に依存して、液体水のスペクトル成分の寄与を引き算することで、陽イオンに第一配位した水の X 線吸収スペクトルを求めた。図 4 に規格化をした差スペクトルの結果を示したが、 K^+ と Na^+ イオンでは pre-edge が水のものに比べて、高エネルギー側にそれぞれ 0.06 eV と 0.07 eV のシフトに対して、 Li^+ イオンでは 0.28 eV と大きくシフトすることが分かった。

中性子散乱からは Li^+ イオンに対する水の配位数は 4 であり、 Na^+ と K^+ イオンでは 6 であることが分かっている[3]。また、 Li^+ イオンと酸素原子の距離は 1.96 Å であり、水の水素結合の 2.76 Å よりも短いことが知られている[3]。この距離は K^+ と Na^+ イオンの結合距離である 2.65 と 2.34 Å よりも短い。以上より LiCl 水溶液における pre-edge の大きなシフトはアクセプターサイトに配位する Li^+ イオンと他のイオンとの違いが大きく影響することがわかった。現時点では、強度がほとんど変化せず、ピークシフトだけのようであり、静電的な影響が強いものと考えている。

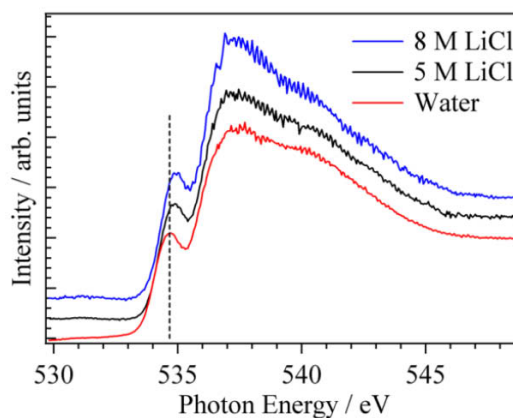


図 3. 塩化リチウム水溶液の O-K 吸収端の X 線吸収スペクトル。

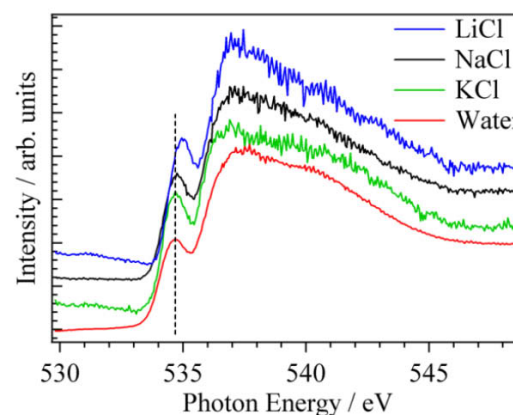


図 4. アルカリ金属イオンに第一配位した水の X 線吸収スペクトル。

[1] M. Nagasaka et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **177** (2010) 130.

[2] L.-Å. Näslund et al., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 5995.

[3] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **109** (2009) 1346.

2B20

分子動力学計算による LiPF₆/EC-EMC 電解液の溶媒和構造解析

(豊田中研) 宮本開任, 山川俊輔, 兵頭志明, 旭良司

【緒言】Li イオン電池電解液中の溶媒和構造は、Li⁺伝導性や活物質上の被膜形成と関わりがあるため重要である。しかし、実電池電解液に対する Li⁺、PF₆⁻の溶媒和構造の電解液組成依存性に関しては不明な点が残されている。そこで、本研究では、実電池電解液として利用されている LiPF₆/EC(エチレンカーボネート)-EMC(エチルメチルカーボネート)電解液における Li⁺と PF₆⁻の溶媒和構造の電解液組成依存性を分子動力学(MD: Molecular Dynamics)計算を用いて検討した。

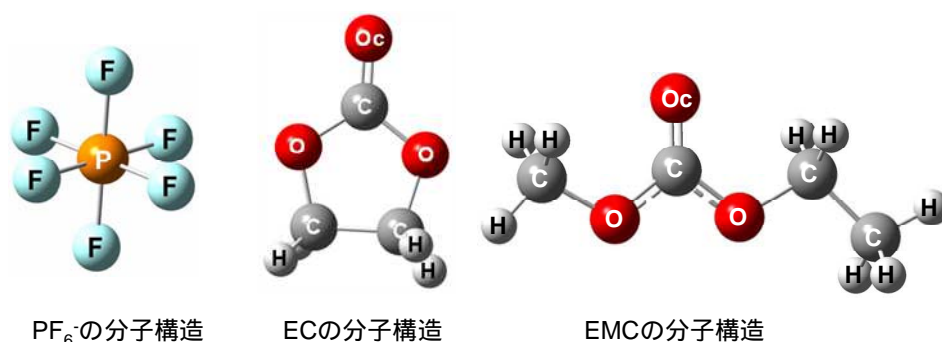


図1 PF₆⁻、EC及びEMCの分子構造

EC及びEMCのO_cはカルボニル基の酸素を表す

【方法】MD 計算には富士通製 Materials Explorer4.0 Ultra を用いた。計算対象は LiPF₆/EC-EMC とし、Li⁺、PF₆⁻数を 6~27 個、(EC + EMC)数を 300 個として EC と EMC の割合を変更することで電解液組成を変化させた。周期境界条件の下、温度と圧力はそれぞれ 298K と 1 atm で一定として 800~1200 ps(時間刻み幅: 0.5 fs/step)まで計算実行した。PF₆⁻は剛体として取り扱い、EC と EMC は原子間距離を固定し、結合角ポテンシャルとねじれ角ポテンシャルのパラメータとして amber99^[1]を使用した。また、分子間ポテンシャルはレナード-ジョーンズ(LJ)12-6 ポテンシャルとクーロンポテンシャルで表現した。溶媒間の LJ パラメータには amber99^[1]を使用し、その他のイオン-イオン間、イオン-溶媒間の LJ パラメータは文献[2]の値を用いた(PF₆⁻の P の LJ パラメータは衝突直径σ、井戸の深さε共に 0 とした)。PF₆⁻、EC 及び EMC の分子構造は量子化学計算ソフト Gaussian03 を用いて計算条件 HF/6-31G(d,p)での構造最適化計算により求めた。PF₆⁻と EC のクーロン電荷については上記の量子化学計算から得られた ESP 電荷^[3]を用いた。

【結果】図 2 に Li⁺と PF₆⁻数を 15 個、EC と EMC 数をそれぞれ 120 個及び 180 個とした場合の Li⁺に対する EC の O_c、EMC の O_c 及び PF₆⁻の P の動径分布関数を図 2 に示す。図 2 から Li⁺の第一溶媒和圏に起因する明確なピークが確認できる。このピークの積算配位数から Li⁺の全溶媒和数を計算すると 4 であった。同様の解析を電解液組成が異なるものに対しても行った結果、EC-EMC 混合溶媒中における Li⁺の全溶媒和数は電解液組成に関わらず 4 であった。カーボネート系溶媒(例えば、EC 単一溶媒系^[4]、EMC と分子構造の近いジメチルカーボネートと EC の混合溶媒系^[5]など)中の Li⁺の全溶媒和数はいずれの報告でも約 4 であり、本計算結果は既報の結果と整合していた。次に、Li⁺に対する EC もしくは EMC の選択的溶媒和の有無を文献[6]に示されている手法を用い

て検討した。図3にLi⁺に配位するEC数をECのモル分率に対してプロットした結果を示す。比較のために文献[6]の結果を併せて示した。図内の対角線(点線)は溶媒の選択的配位が無い状態を表す。文献[6]の結果では、LiClO₄/EC-PCのプロット点がこの点線上に位置している。LiClO₄/EC-CHCl₃のように点線より上の領域にプロット点が存在する場合はECが選択的に溶媒和していることを示し、LiClO₄/EC-H₂Oのように点線より下の領域にプロット点が存在する場合はECと混合した溶媒(この場合H₂O)の方が選択的に溶媒和していることを示している。本計算結果であるLiPF₆/EC-EMCのプロット点の分布傾向は、この三つの系の中ではLiClO₄/EC-PCに近い。本計算結果は、ECとEMCの混合溶媒系では溶媒の選択性が小さく、ECのモル分率と溶媒和に参加するECの割合はほぼ比例関係にあることを示していた。次にPF₆⁻に配位するEC及びEMC数をECモル分率に対してプロットした結果を図4に示す。図4からPF₆⁻に配位するEC数はLi⁺と同様にほぼECのモル分率に比例していたが、PF₆⁻に配位するEMC数は、ECのモル分率が同じ場合でも大きくばらつく結果となった。これは、PF₆⁻-EMC間の結合力が弱いためと考えられる。電解液組成に応じたイオンの溶媒和状態を具体的に捉えることができた。

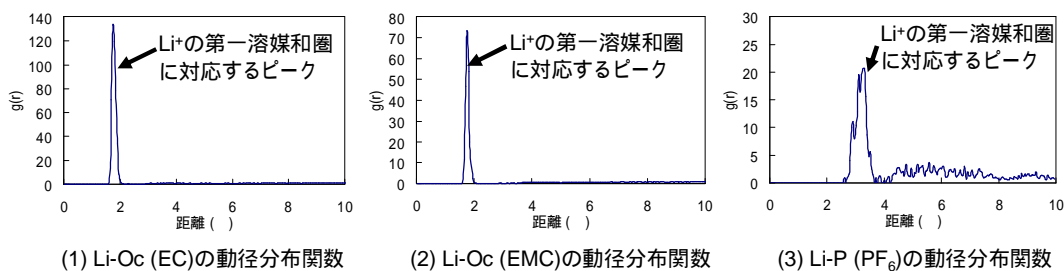


図2 Li⁺とEC、EMC及びPF₆⁻中の原子の動径分布関数

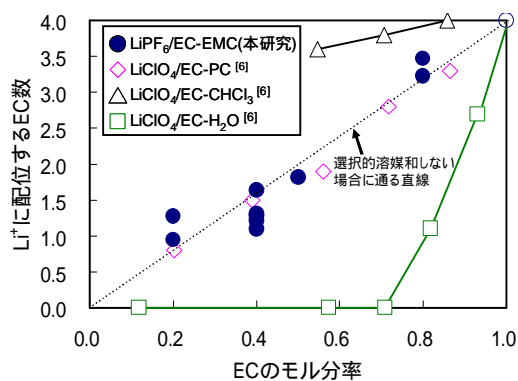


図3 Li⁺に配位するEC数のモル分率依存性

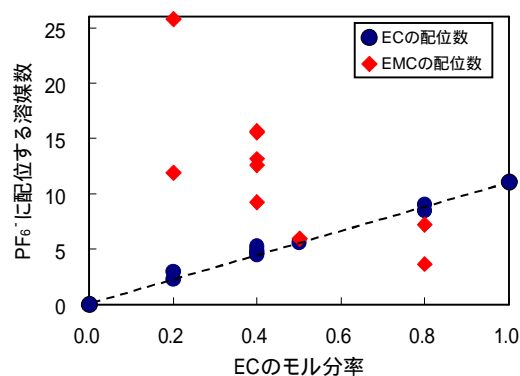


図4 PF₆⁻に配位する溶媒数のECモル分率依存性

【文献】

- [1] J. Wang, et al., J. Comput. Chem., 21, 1049 (2000).
- [2] J.-C. Soetens, et al., J. Phys. Chem. A, 102, 1055 (1998).
- [3] B. H. Beslar, et al., J. Comput. Chem., 11, 431 (1990).
- [4] S. Hyodo and K. Okabayashi, Electrochimica Acta, 34, 1551 (1989).
- [5] M. Morita, et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 3451 (1998).
- [6] S. Hyodo and K. Okabayashi, Electrochimica Acta, 34, 1557(1989).

(千葉大学大学院融合科学研究科) ○加瀬駿介、田中良忠、森田剛、西川恵子

【緒言】

単成分系の相図において気液共存線上を高温高圧側にたどっていくと、臨界点と呼ばれる終点に行き着く。臨界点より高温高圧にある状態を超臨界状態といい、高拡散性、低粘度といった特徴的な物性を示す。

当研究室によって、単成分系における超臨界流体の物性と「ゆらぎ」というパラメーターの間に強い相関があることが明らかにされてきた¹⁾。そこで、当研究では対象を超臨界二成分混合系に拡張し、「ゆらぎ」を用いることで、二成分混合系の分子分布や混合状態に関する知見を得ることを目的とした。

本研究での「ゆらぎ」は密度ゆらぎ S_{NN} と濃度ゆらぎ S_{CC} を指す。密度ゆらぎは、分子分布の不均一さを反映した物理量で、分子が均一に分散していると小さな値、不均一な分子分布をとると大きな値を示す。濃度ゆらぎは二成分系で定義され、混合状態の不均一さを反映した物理量である。二成分系を成す二種分子が互いに入り交じり、よく混ざった混合状態をとると小さな値、同種分子だけで集まった不均一な混合状態をとると大きな値を示す。これら密度ゆらぎ、濃度ゆらぎは等温圧縮率、部分モル体積、及び小角 X 線散乱強度から求めることができる。

さらに、Kirkwood-Buff のパラメーターを導入することで、これら二成分系における密度ゆらぎ、濃度ゆらぎから各成分個々の密度ゆらぎを分離することができる。成分の密度ゆらぎへと変換することで、混合系における成分の分子分布を抽出でき、成分ごとの挙動を評価することができる。

【実験】

実験は(1)CO₂-CH₃OH 混合系と(2)CO₂-CH₃CN 混合系に対して行った。いずれも CO₂ のモル分率が 0.93 になるよう調製した。温度は各混合系の臨界温度よりも 4% 高い温度とし、neat な CO₂ の臨界温度が 305 K であることに対して、混合系は(1)322 K²⁾、(2)330 K である。圧力は 9 - 15MPa の範囲で測定を行った。これらの条件で密度測定と小角 X 線散乱測定を行った。

密度測定は振動管型密度計を用いて行なった。圧力を小さく変化させるごとに密度を測定することで密度-圧力曲線を得、圧力微分をとることで等温圧縮率を求めた。同様に、CO₂ のモル分率が 0.90 と 0.95 の系についても密度測定を行い、濃度微分をとることで部分モル体積を算出した。

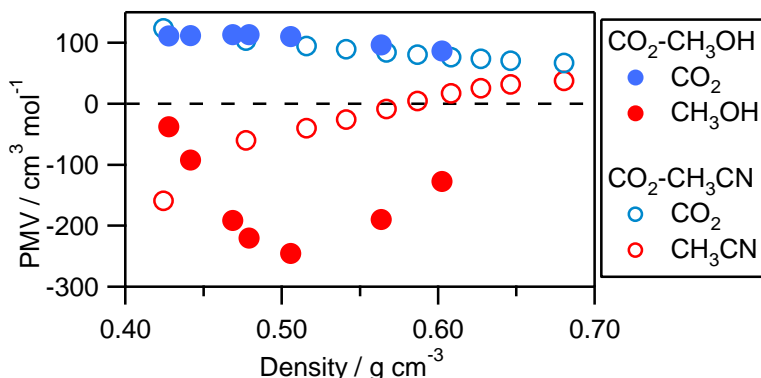


Fig. 1 Partial Molar Volume of Mixtures

Table 1 Maximum Value of S_{NN}
at $T_r = 1.04$

Fluid (mole fraction)	S_{NN}
CO ₂	12
Xe-Kr (0.50: 0.50)	17
CO ₂ -CHF ₃ (0.75:0.25)	12
CO ₂ -CH ₃ OH (0.93:0.07)	64
CO ₂ -CH ₃ CN (0.93:0.07)	11

小角 X 線散乱測定は高エネルギー加速器研究機構、放射光共同利用施設 Photon Factory の BL-15A にて行った。使用した X 線の波長は $\lambda = 0.15 \text{ nm}$ 、測定した角度範囲は散乱パラメーター $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$ で $0.2 - 2.0 \text{ nm}^{-1}$ である。得られた散乱曲線は Ornstein-Zernike の式で解析し、散乱角 0 度での散乱強度 $I(0)$ を求めた。

以上の結果から混合系の密度ゆらぎと濃度ゆらぎを求めた。さらに、密度ゆらぎ、濃度ゆらぎから Kirkwood-Buff のパラメーターを算出し、各成分の密度ゆらぎを分離した。

【結果と考察】

二種の混合系における部分モル体積を Fig. 1 に示す。CH₃OH と CH₃CN の部分モル体積がいずれも負の値を取っていることから、CO₂ に CH₃OH もしくは CH₃CN を添加すると体積が減少することがわかる。添加による体積の減少は、CH₃OH 同士または CH₃CN 同士の相互作用だけでなく、CO₂ と CH₃OH および CH₃CN の間にも強い相互作用があることを示唆している。CO₂ 分子と CH₃OH 分子もしくは CH₃CN 分子が四重極-二重極相互作用によって凝集することで体積が減少すると考えられる。CH₃OH と CH₃CN が同程度の極性を持っているにも関わらず部分モル体積の大きさが異なる点については水素結合の有無や分子分布に関する考察を加える必要がある。一方、CO₂ の部分モル体積は CO₂-CH₃OH 混合系と CO₂-CH₃CN 混合系との間で大きな差異は見られなかった。

等温圧縮率、部分モル体積および小角 X 線散乱測定の結果から各混合系における密度ゆらぎを算出した。Fig. 2 に CO₂-CH₃OH 混合系の結果を、Fig. 3 に CO₂-CH₃CN 混合系の結果を示す。比較のため、図には同じ温度での neat な CO₂ の密度ゆらぎを示す。また、Table 1 にこれまでに得られている他の混合系の密度ゆらぎを示す。CO₂-CH₃OH 混合系も CO₂-CH₃CN 混合系も neat な CO₂ よりも密度ゆらぎが増加しており、特に CH₃OH 添加による増加が顕著に大きいことがわかる。CH₃OH は、異種分子間の相互作用に加えて、水素結合による同種分子間の相互作用が強いため³⁾、CH₃CN よりも不均一な分子分布をとっていると考えられる。成分ごとの分子分布については、成分の密度ゆらぎを分離することでより明確な議論ができる。

当日はさらに、濃度ゆらぎ、Kirkwood-Buff のパラメーター、成分の密度ゆらぎを用いることで分子分布に関する考察を深める。

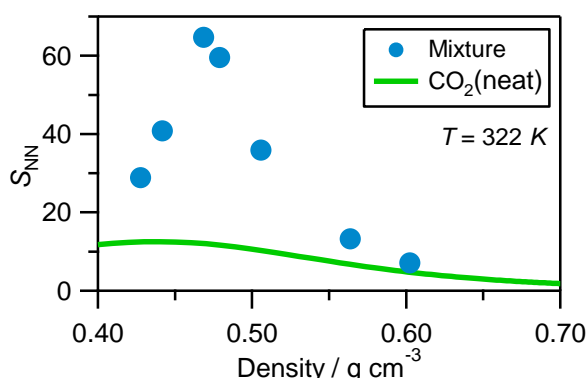


Fig. 2 Fluctuation of CO₂-CH₃OH Mixture

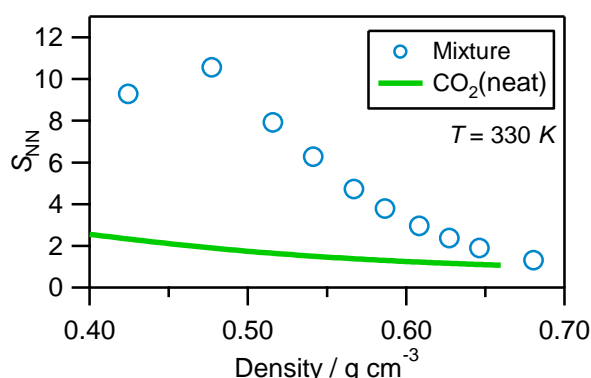


Fig. 3 Fluctuation of CO₂-CH₃CN Mixture

【参考文献】

- 1) K. Nishikawa *et al*, *Chem. Phys. Lett.*, **316**, 238 (2000)
T. Morita *et al*, *J. Chem. Phys.*, **124**, 124519 (2006) など
- 2) S. Yeo *et al*, *J. Chem. Eng. Data*, **45**, 932 (2000)
- 3) J. L. Fulton, G. G. Yee and R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8327 (1991)

超臨界 Xe で観測された溶質-溶媒間の強い引力エネルギー ～ 4 種の超臨界流体のラマン分光による考察 ～

(広島大自然セ¹, 広島大院理²) ○加治屋 大介¹, 齋藤 健一^{1,2}

【序】我々は、超臨界流体中における引力・斥力相互作用を、振動ラマン分光で研究している[1-5]。近年、幾何異性体である cis 体と trans 体のラマンスペクトル測定とその理論的解析より、超臨界 CO₂ 中における両異性体の溶媒和構造の違いを三次元の立体構造で表すことに成功した[3]。また、異性体の置換基効果として、CO₂ 分子がフェニル基周囲に選択的に溶媒和することを明らかにした[4]。

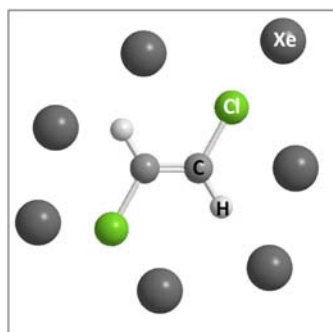


図 1. 超臨界 Xe 中における *trans*-C₂H₂Cl₂ (模式図)

本研究では、超臨界 Xe, CO₂, CHF₃, SF₆ を溶媒とし、*trans*-C₂H₂Cl₂ (図 1) を溶質とし、その C=C 伸縮振動のラマンスペクトル測定を行った。それぞれの流体中において振動数の密度依存性を解析し、溶質-溶媒間の斥力・引力エネルギーを算出し、溶媒和構造を考察した。その結果、超臨界 CO₂, CHF₃, SF₆ 中では溶媒の極性の違いにも関わらず、ほぼ等しい溶質-溶媒間引力エネルギーが示された。また、Xe では他の流体より 1.5 倍強い引力エネルギーが見い出された[5]。

【実験】ラマンスペクトル測定は、光源に DPSS レーザー ($\lambda = 532 \text{ nm}$)、検出系にシングル型大型分光器・光電子増倍管・フォトンカウンターで構成された自作装置[1]を用いた。溶液の濃度は、全流体で *trans*-C₂H₂Cl₂ のモル分率 4×10^{-3} に揃えた。温度は、換算温度 $T_r = T/T_c = 1.02$ の等温条件である。超臨界流体の密度は、 $0.2 \sim 10.2 \text{ 個/nm}^3$ の範囲で制御した。

【結果・考察】図 2 は超臨界 Xe 中で測定した *trans*-C₂H₂Cl₂ の C=C 伸縮振動のラマンスペクトルである。スペクトル形状は全密度で単一ガウス関数型であった。ピーク位置は密度増加とともに低波数側にシフトした。このピーク位置の密度依存性を perturbed hard-sphere 理論[6]で解析し、溶質-溶媒間の引力・斥力相互作用による引力・斥力シフト量に分離し、それぞれの密度依存性を各流体で算出した。

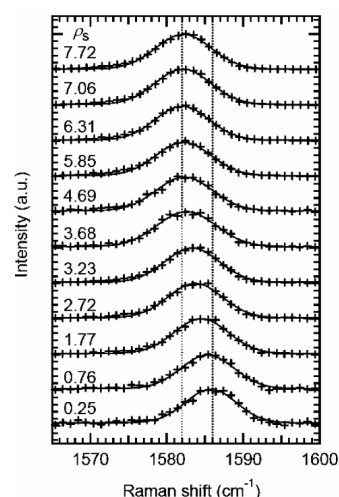


図 2. 超臨界 Xe 中における *trans*-C₂H₂Cl₂ の C=C 伸縮振動のラマンスペクトル. ρ_s : 溶媒の数密度.

図3は、実験より得られた4種の流体中における引カシフト量である。引カシフト量は、全流体中で密度増加とともに増えている。この値を流体間で比較すると、超臨界CO₂、CHF₃、SF₆中では、ほぼ等しい。一方、超臨界Xe中では約1.5倍大きい。CHF₃は双極子モーメントを持ち、CO₂は四極子モーメントを持つ。しかし、極性流体よりも、無極性のXe流体で強い引カエネルギーを示すことが明らかとなった[5]。

超臨界Xe中における強い引カエネルギーを考察するため、計算からも引カシフトを算出した。図4は、SF₆とXeの引カシフト量の密度依存性である。点線は計算値、●印は実験値である。SF₆では計算値と実験値が一致している。また、SF₆はXe

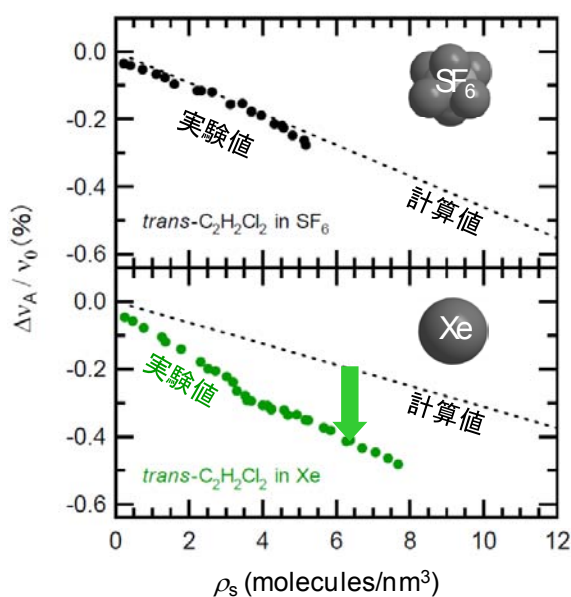


図4. 超臨界Xe中ならびにSF₆中における *trans*-C₂H₂Cl₂のC=C伸縮振動の引カシフト量。点線:計算値。●:実験値。

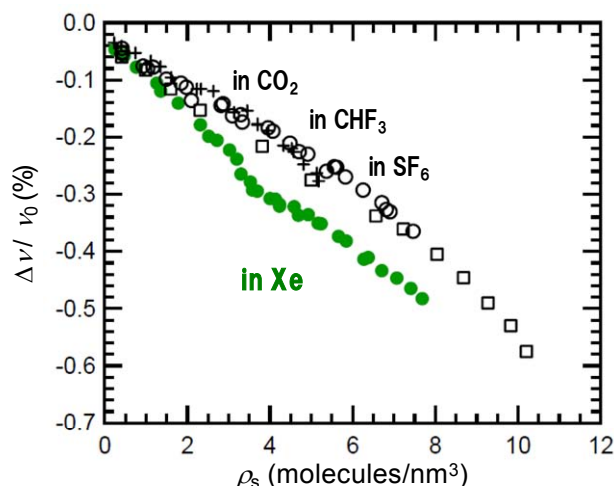


図3. 4種の超臨界流体中における *trans*-C₂H₂Cl₂の引カシフト量

同様に双極子も四極子も持たない。従って、超臨界SF₆中での引カエネルギーは分散力で説明できる。一方、Xeは実験値が計算値より大きい。すなわち分散力では説明できない強い引カエネルギーが働いている。この強い引カエネルギーのドライビングフォースとして、溶質—溶媒間の電荷移動を検討した。すなわち、C=C結合を有するビニリデン分子などの赤外吸収分光において、Xeの5p軌道からビニリデンの空軌道のp軌道への電荷移動が報告されている[7]。同じような現象がこの系でも進行し、大きなシフトを与えていると考察した。

References :

- [1] K. Saitow et al., *Chem. Phys. Lett.* **368**, 209 (2003).; *J. Phys. Chem. A* **108**, 5770 (2004).; *J. Chem. Phys.* **122**, 104502 (2005).; *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 2801 (2006).
- [2] D. Kajiya, Y. Mouri, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7980 (2008).
- [3] D. Kajiya, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **113**, 13291 (2009).
- [4] D. Kajiya, K. Saitow, submitted.; 第2回分子科学討論会 2008 福岡, 1C19.
- [5] D. Kajiya, K. Saitow, *J. Phys. Chem. B* **114**, 8659 (2010).
- [6] M. R. Zakin and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **85**, 2376 (1986).
- [7] C. Kotting, W. Sander, J. Breidung, W. Thiel, M. Senzlober, H. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 219 (1998).