

## MFE プローブによるイオン液体中の Cage 効果の研究

(埼玉大院・理工) ○矢後友暁、浜崎亜富、若狭雅信

【序】イオン液体は、カチオンおよびアニオンから分子からなる常温で液体の物質であり、その物性を明らかにするため、現在様々な研究が進められている。埼玉大・若狭研究室においては、イオン液体中での化学反応の反応機構を明らかにするため、分子間の光化学反応に対する磁場効果の研究を行ってきた [1-3]。イオン液体 *N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (TPMA TFSA) 中では、粘度 ( $\eta$ ) が 1-10 cP 程度の均一溶媒中で観測される磁場効果と比べ、非常に大きな磁場効果が観測された。実験結果をもとに、我々はイオン液体中の化学反応モデルとして Cage モデルを提唱した [1]。これは、光化学反応が溶媒によって形成される籠 (Cage) 中で進行するため、反応中間体の拡散運動が強く抑制されるというモデルである。これまで、MD 計算や X 線散乱の研究より、長いアルキル鎖を有するカチオンを含んだイオン液体中においては、アルキル鎖が凝集したミセル状の溶媒構造が存在することが示唆されている。このようなミセル構造は反応中間体の拡散を抑制する Cage として働くことが予想される。しかし、本研究で用いたイオン液体のカチオン分子は、長いアルキル鎖を有していない。本研究においては、観測された磁場効果を stochastic Liouville equation (SLE) を用いてシミュレーションし、イオン液体中で大きな磁場効果を与える Cage 効果の原因について考察した。

【SLE 計算】MD 計算および X 線散乱の研究より、イオン液体は分子間距離 1.0-1.5 nm 程度まで長距離秩序をもっていることが報告されている [4]。また、MD 計算より、アルキル鎖の短いイオン液体中においては、芳香族化合物は分子の電荷分布に対応して溶媒和されることが報告されている [5]。このような報告より、アルキル鎖が短いイオン液体においては、溶質分子が主にクーロンの相互作用により溶媒和されると考えられる。また、溶媒間の強い相互作用により、溶媒構造は第二溶媒和殻程度までの長距離秩序をもっていると考えられる。このような報告から、光化学反応直後のラジカル対のダイナミクスを以下のように考えた (図 1)。

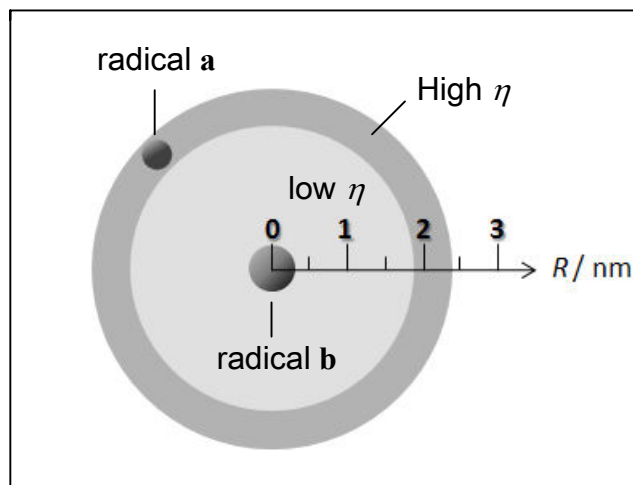


図 1 SLE 計算に用いたモデルの模式図

このように考えた (図 1)。

- (1) 二つの溶質分子が近接し、光化学反応によりラジカル対が生成する。
- (2) 溶質分子上の電荷分布に対応して、それぞれのラジカルがイオン液体分子に素早く溶媒和される。形成された溶媒構造は比較的長く安定に存在する。
- (3) 拡散運動により溶媒構造が変化し、溶質分子は近接ラジカル対となるかまたは、散逸する。溶媒分子間の相互作用が強いいため第 2 溶媒和殻まで秩序をもった構造が安定であると仮定すると、

近接ラジカル対の寿命は短い、ラジカル間距離 2 nm 程度の遠隔ラジカル対の寿命が比較的長くなると考えられる。このような仮定に基づき、これまでの Cage モデルを拡張し、二つの領域で異なる粘度をもつというモデルにより SLE 計算を行った。このモデルにより、単純な Cage モデル[3]での、回転相関時間から見積もられる粘度と並進拡散定数から見積もられる粘度が大きく異なるという矛盾点が解消された。

### 【結果と考察】

図 2 に、励起三重項状態のベンゾフェノン ( $^3BP^*$ ) とチオフェノール (PhSH) 間の水素引き抜き反応においてナノ秒過渡吸収法によって観測された散逸ラジカル収量の磁場依存性を示す。縦軸が、ベンゾフェノンケチルラジカルの相対散逸収量、横軸が磁場である。溶媒に TMPA TFSA および PP13 TFSA (*N*-methyl-*N*-propylpiperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide)のどちらのイオン液体を用いた場合にも、磁場印加による散逸ラジカル収量の減少が観測された。このような大きな磁場効果は、均一溶媒中では観測されずイオン液体中でラジカル対の拡散を抑制する Cage 効果があることを示唆している[1]。実験結果は二つの粘度領域を持つと仮定した Cage モデルにより再現された (実線)。また、他のイオン液体中での結果もシミュレーションを行った。その結果、今回用いたイオン液体については、マクロな粘度が高くなるにつれて不均一性 (2 種類の領域の粘度の隔たり) が増加することが分かった。詳細は当日議論する予定である。

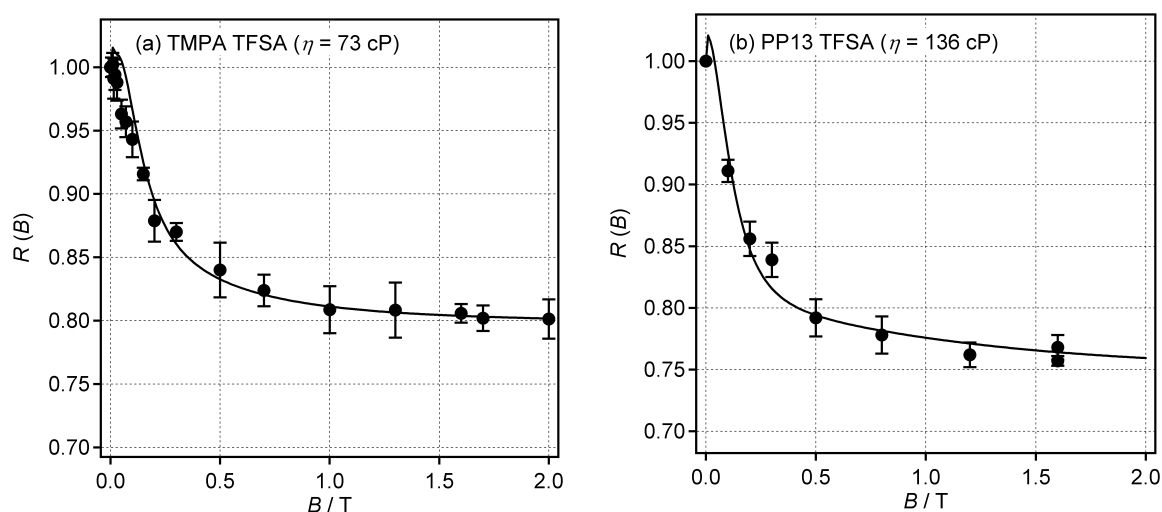


図2 ナノ秒過渡吸収法によってTMPA TFSA (a) 中およびPP13TFSA (b) 中で観測された光化学反応 (BP-PhSH系) に対する磁場効果。黒点は実験から得られた散逸ラジカル収量に対する磁場効果。実線はそのシミュレーション結果。

[1] M. Wakasa J. Phys. Chem. B 111 (2007) 9434. [2] Hamasaki et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008) 3375.

[3] M. Wakasa et al. J. Phys. Chem. B 113 (2009) 10559. [4] Fujii et al. J. Phys. Chem. B 112 (2008)

4329-4336. [5] Shimizu et al. J. Phys. Chem. B, 113 (2009) 9894-9990.