

## イオン液体中におけるトリヨウ化物イオンの光解離初期過程

(京大院理) 西山嘉男、寺嶋正秀、木村佳文

**【序論】** すべてがイオンから構成されるイオン液体中では、特に電荷をもった分子の化学反応プロセスにおいて通常の分子性液体とは異なった溶媒効果が期待される。その一例として、イオン液体中でのトリヨウ化物イオン( $I_3^-$ )に関しては、電気伝導度測定からヨウ化物イオン( $I^-$ )と特異的な交換反応を示す( $I_3^- + I^- \rightarrow I \cdot + I_2 \cdot + I^- \rightarrow I^- + I_3^-$ )ことが示唆されている[1]。一方、 $I_3^-$ の光解離反応( $I_3^- + h\nu \rightarrow I_2 + I^-$ )は既に分子性液体中で種々の反応・緩和過程の観測が行われており、これらのダイナミクスがイオン液体中でどのようなふるまいを見せるのかは先の交換反応との関連からも興味深い所である。我々はこの光解離反応を対象とし、これまで数十～百ピコ秒で起こる解離生成物の再結合過程( $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ )を観測してきた[2]。その結果、通常のイオン液体中ではその強いかご効果によって解離生成物は接近した Caged contact pair( $[I_2 \cdot \cdots I^-]$ )としてのみ存在すること、陰イオンにヨウ化物イオンを持つ[BMIIm][I]では、溶媒の  $I^-$  と解離生成物  $I_2 \cdot$  との付加的な反応( $I^- + I_2 \cdot$ )が起こり、それにより解離物の散逸が見られる、ということが明らかになった。今回は、サブピコ～数ピコ秒で起こる反応・緩和過程に対して、過渡吸収信号とその異方性の時間変化に着目し、光解離の初期過程の解明を試みた。

**【実験】** 解離生成物である  $I_2 \cdot$  は近赤外領域に吸収帯を持つ。過渡吸収測定は Ti:Sapphire 再生増幅レーザー(800nm, 100fs)の出力を用いて、ポンプ光はその二倍波(400nm)を、プローブ光は基本波および、基本波の自己位相変調により得られる白色光を用いて行った。過渡吸収測定においては、プローブ光の偏光はポンプ光に対して Magic Angle に設定し吸収強度の変化を観測した。また、吸収の異方性を観測するために 45 度の偏光で照射し、サンプル後のポーライザーで平行・垂直成分を分離して検出した。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、アルコール等の低粘性の分子性液体を用いた。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。

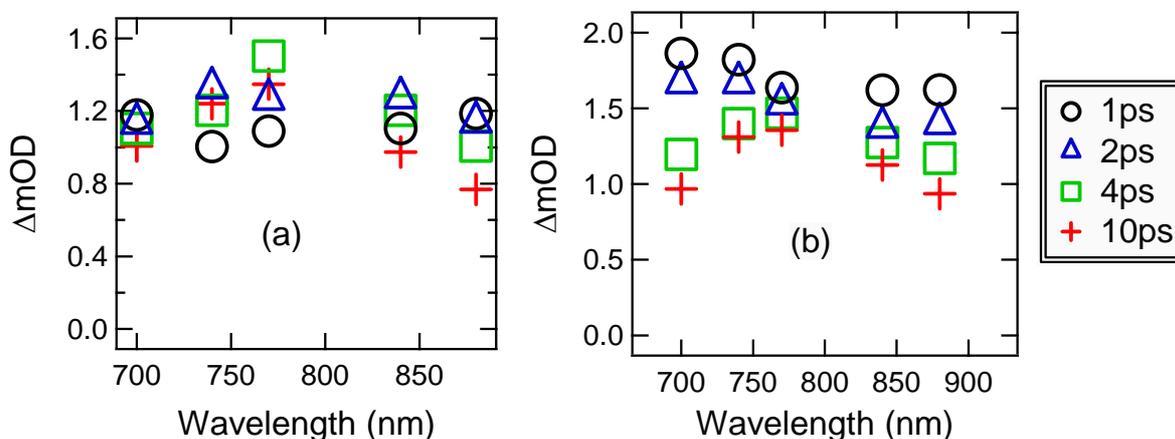


図1 . (a) エタノール、(b) [BMIIm][NTf<sub>2</sub>]中における  $I_3^-$ の過渡吸収スペクトル

**【結果】** 図1に(a)エタノール中および(b)[BMIm][NTf<sub>2</sub>]中で得られた過渡吸収スペクトルの時間変化を示す。どちらの液体でも高振動エネルギー状態の I<sub>2</sub> のブロードなスペクトル (1ps) が振動緩和によって約 4ps で構造をもったものへと変化する様子がわかる。一方で、[BMIm][NTf<sub>2</sub>]に関してはスペクトルの変化だけでなく、その強度の減衰も顕著に表れる。この早い時間での再結合は、I<sub>3</sub> の解離ポテンシャルの出口近傍で解離していく I<sub>2</sub> と I が溶媒分子によって跳ね返される様子を表わしており、イオン液体で見られた再結合の促進はそのかさ高い質量によって跳ね返りが効率よく起こっているものと考えられる。

このような早い時間で起こる溶媒との相互作用は並進的な解離運動だけでなく、回転ダイナミクスにも影響を及ぼしている。図2(a)にはエタノール、[BMIm][NTf<sub>2</sub>]中での過渡吸収信号の異方性の時間変化 r(t) が示してある。どちらの溶媒でも光励起後 300 フェムト秒までは I<sub>2</sub> の自由回転的なふるまいによる減衰が見られる一方で、それ以降の数ピコ秒においては、大きな違いが見られ、イオン液体では異方性の緩和が非常に遅くなっている。これはイオン液体では並進的な運動と同様に回転エネルギーにおいても溶媒分子との衝突によるエネルギーの散逸が大きいことを表わしている。

一方、付加的な反応の存在が明らかになっている[BMIm][I]に関しては、その異方性においても通常のイオン液体とは異なる結果が得られた(図2(b))。注目すべきはサブピコ秒の時間領域においてである。これまで観測した分子性液体・イオン液体においては装置応答(200fs)の時間以内では最大値の 0.4 に近い値をとるのに対して、[BMIm][I]ではすでに、0.3 程度にまで減少している。こうした非常に早い時間での異方性の減少は、配向緩和からは説明できず、化学反応などの異なる機構が寄与していることを示唆している。特に、解離生成物 I と溶媒の I との反応は、ランダムな配向を持つ I<sub>2</sub> が生成するために異方性の減少の有力な要因として考えられる。これを検証するため、水中において異方性の測定を行うと、過剰の KI の存在下ではやはり同様に異方性の減少が観測された。これらの結果から、I と I- との反応は光解離後、非常に早い時間(<200fs)で起こっていることが明らかとなった

[1] Kawano, R.; Watanabe, M. Chem. Commun. 2003, 330–331.

[2] Nishiyama, Y.; Terazima, M.; Kimura, Y. Chem. Phys. Lett. 2010, 491, 164-168

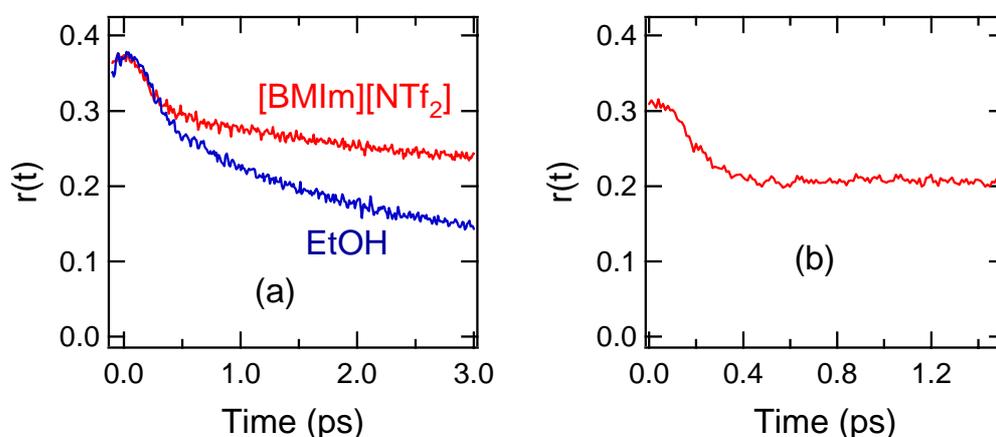


図2 . (a) エタノールおよび [BMIm][NTf<sub>2</sub>]、(b) [BMIm][I]中における過渡吸収信号の r(t) の時間変化

$$[ r(t) = (\Delta OD_{\text{parallel}} - \Delta OD_{\text{perpendicular}}) / (\Delta OD_{\text{parallel}} + 2\Delta OD_{\text{perpendicular}}) ]$$