

イオン液体中におけるジスルフィド化合物の光解離反応ダイナミクス

(京大院・理¹, 法政大・生命科学²) ○大澤 浩二¹, 寺嶋 正秀¹, 木村 佳文²Photodissociation reaction dynamics of disulfide compounds
in ionic liquids(Kyoto Univ¹, Hosei Univ²) ○Koji Osawa¹, Masahide Terazima¹, Yoshifumi
Kimura²

【はじめに】カチオンとアニオンで構成され、常温で液体であるイオン液体中では、電荷を持つ溶質と溶媒が強く相互作用し、溶媒和や反応に大きな溶媒効果をもたらすと考えられる。我々の研究グループではこれまでにイオン液体中でのトリヨウ化イオンの光解離反応ダイナミクスについて調べ、強いかご効果など特徴的な性質を明らかにしてきた[1,2]。一方、イオン液体中における、より大きな有機分子ラジカルの光解離反応ダイナミクスについての研究はまだ少ない。今回我々は、図1に示すような bis(p-dimethylaminophenyl) disulfide (BDMADS)の光解離ダイナミクスをイオン液体中において超高速過渡吸収分光法を用いて観測することにより、強いかご効果などのイオン液体特有の溶媒効果が、反応ダイナミクスにどのように影響するかを調べた。また、BDMADS 自体は双極子モーメントを持たないが、その光解離により生成する p-dimethylaminophenylthiyl (DMAPT) ラジカルは双極子モーメントを持つため、溶媒和がおこる。そのダイナミクスを過渡吸収スペクトルピークの時間変化から評価し、分子性液体中との違いについて考察した。

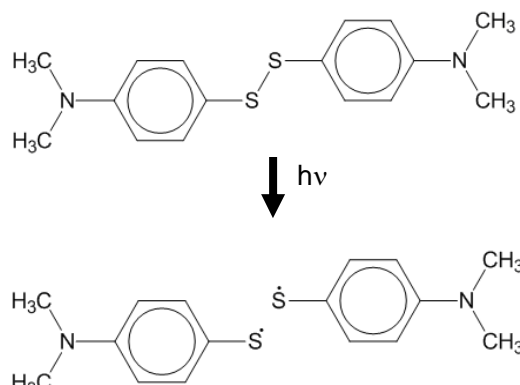
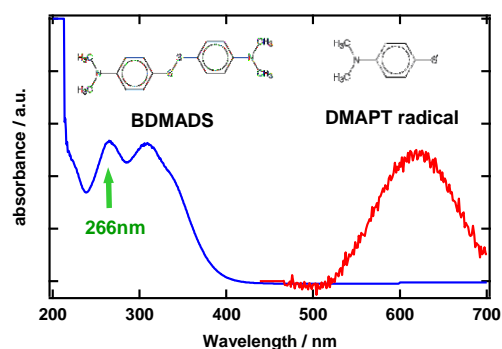


図1 BDMADS の光解離反応

図2 BDMADS と DMAPT ラジカルの
メタノール中における吸収スペクトル

【実験】図2に BDMADS と DMAPT ラジカルの吸収スペクトルを示す。DMAPT ラジカルは 580nm 付近にピークを持ったスペクトルとして現れる。過渡吸収スペクトルの測定には、Ti:Sapphire レーザーの基本波(800nm, 120fs)から生成した3倍波(266nm)をポンプ光に、プローブ光には基本波をサファイア基板に集光することで生成した白色光パルス(400~700nm)を用いた。イオン液体は粘度の異なる [P_{1.3}][TFSA] と [PP_{1.3}][TFSI] を、また比較のための分子性液体として、メタノールとエチレングリコールを溶媒に用いて測定した。サンプルの濃度は吸光度 1~2 に調整し、測定を行った。

【結果】測定されたメタノールと $[P_{1,3}][TFSA]$ 中の DMAPT ラジカルの励起後 15ps までの過渡吸収スペクトルを図 3 に示す。いずれの溶媒においても、溶媒和によりラジカルの吸収スペクトルがシフトしているが、 $[P_{1,3}][TFSA]$ 中ではそれに加えてスペクトルの強度が大きく減衰していく様子が観測された。これは、解離したラジカル同士が再結合するジェミニート再結合によって、生成したラジカルが減少していることを表しており、イオン液体の強いかご効果の影響によるものと考えられる。

過渡吸収スペクトルの一定の範囲を積分することによって求めた吸収強度の時間変化を図 4 に示す。イオン液体中で光解離したトリヨウ化イオンが短時間にほぼすべて再結合するのに対して[1]、BDMADS は 200ps 以降も光解離ラジカルが残存しているため、BDMADS に対するかご効果はトリヨウ化イオンの場合と比べて弱いと考えられる。次に、 $[P_{1,3}][TFSA]$ と $[PP_{1,3}][TFSI]$ では粘度がほぼ 3 倍異なる(59cP と 150cP)にもかかわらず、最終的な光解離ラジカル濃度の差は小さい。この結果から、少なくとも 50cP 以上の領域では、再結合に対する粘度効果はある程度飽和しているものと考えられる。また、イオン液体と同様粘度の高い溶媒であるエチレングリコール中(16cP)での測定結果と比較すると、励起直後 50ps 以内の早い時間スケールで、イオン液体中のほうが速い減衰を見せている。これはイオン液体中において、解離直後の光解離ラジカルの再結合を促進させる溶媒効果が働いていると推測される。

本発表ではより詳細なデータとともに、溶媒和ダイナミクスについても議論する予定である。

[1] Y. Nishiyama et al. *Chem. Phys. Lett.* **491**, 164 (2010).

[2] Y. Nishiyama et al. *J. Phys. Chem. B.* **116**, 1023 (2012).

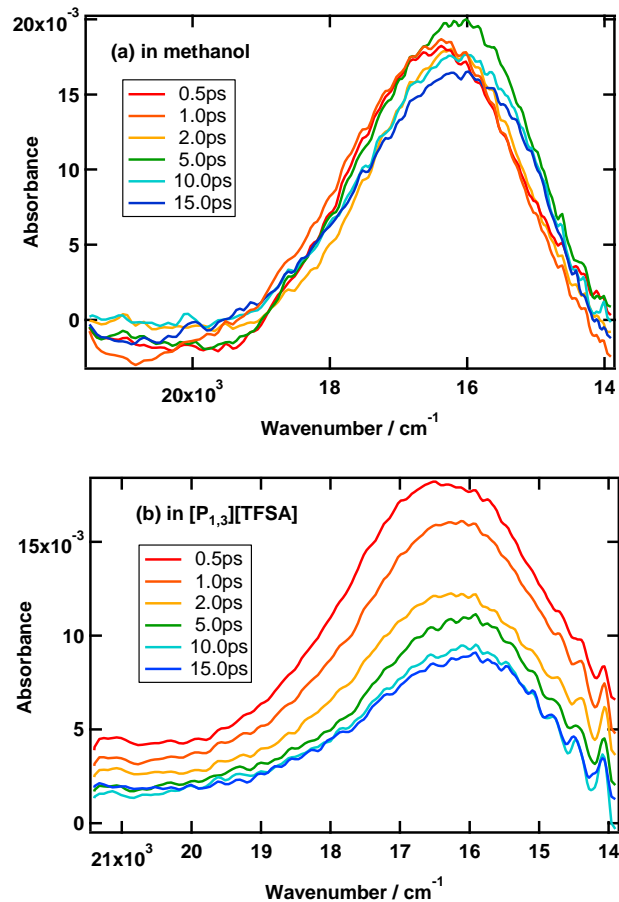


図 3 DMAPT ラジカルの過渡吸収スペクトル

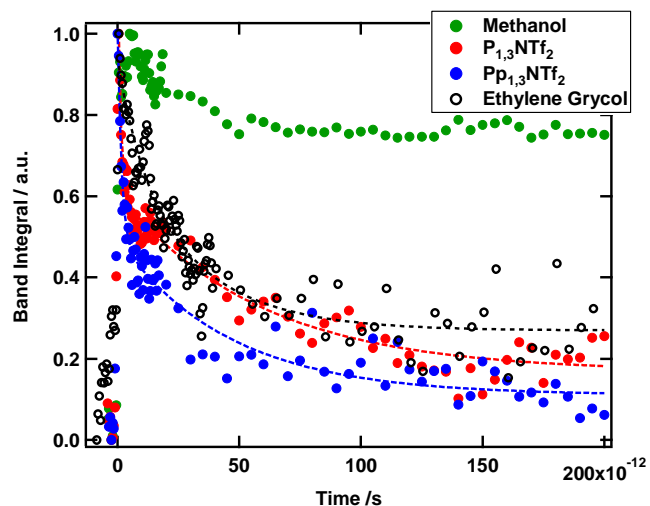


図 4 DMAPT ラジカルの吸収強度変化