

アリール架橋型高速フォトクロミックラジカル複合体の エレクトロクロミック特性

¹青学大理工

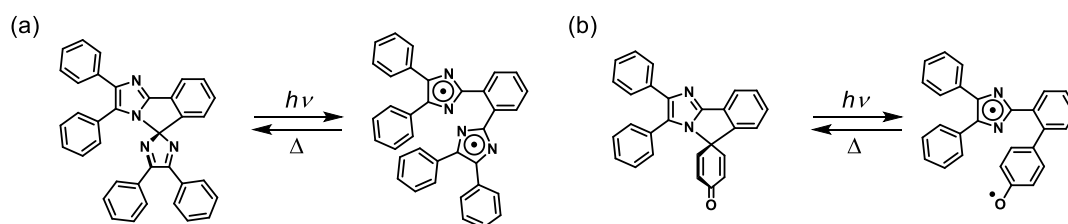
○山本将也¹, 岡島元¹, 坂本章¹, 武藤克也¹, 阿部二郎¹

Electrochromic properties of aryl-bridged fast-photochromic radical complexes

○Katsuya Yamamoto¹, Hajime Okajima¹, Akira Sakamoto¹, Katsuya Mutoh¹, Jiro Abe¹
¹Department of Chemistry, Aoyama Gakuin University, Japan

【Abstract】 The aryl-bridged fast-photochromic radical complexes have been developed based on the idea to restrict the diffusion of photogenerated radicals by an aryl linker. The bond-breaking of these photochromic molecules can be triggered by the one-electron reduction not only by the photoexcitation. The electrochemically generated radical anion species spontaneously breaks the C–N bond and generates the dianion species by the subsequent reduction. The reduction process of imidazole dimers has been investigated by several papers, but the oxidation process has not been investigated because of the instability of the radical cation species. Herein, we found that the radical cation species is effectively stabilized by the introduction of an aryl-linker. Moreover, we determined the structure of the radical cation species with *in situ* resonance Raman spectroelectrochemistry.

【序】 ヘキサアリールビイミダゾール (HABI) は紫外光照射により可逆的にイミダゾリルラジカルを生成する T 型フォトクロミック分子である。我々は光照射により生成するラジカルを様々な架橋基によって架橋することでラジカル再結合反応の高速化を達成した。架橋基にアリール基を導入したペンタアリールビイミダゾール (PABI)^[1]およびフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC)^[2]は紫外光照射によってビラジカルを生成する。また、適切な置換基を導入することにより、ビラジカルを寿命を数十ナノ秒から数十秒まで調節することが可能である。



Scheme 1. Photochromic reaction schemes of (a) pentaarylbiimidazole; PABI and (b) phenoxy-imidazolyl radical complex; PIC.

一方で、イミダゾール二量体の結合解離は光照射のみならず電気化学的な還元に対しても進行する^[3]。1電子還元によって生成したラジカルアニオンは自発的にイミダゾリルラジカルとイミダゾールアニオンに解離し、イミダゾリルラジカルは速やかに還元され、最終的に2分子のアニオンを生成する。このようにイミダゾール二量体の還元過程は結合解離を伴った可逆的な過程であるが、酸化過程についてはラジカルカチオンが安定に存在できず、その構造や電気化学特性について明らかとされていなかった。本研究ではアリール架橋型高速フォトクロミックラジカル複合体の電気化学測定を行い、酸化過程においてエレクトロクロミズムを示すことを明らかにした。

【結果・考察】 PABI および PIC の電気化学特性を調べるためにサイクリックボルタンメトリー測定を行った。Figure 1a に示したように、電位を卑の方向に走査すると PABI では -1.6 V、PIC では -1.8 V (versus Fc/Fc⁺) に不可逆的な還元波が観測された。これまでに報告されているイミダゾール二量体と同様にラジカルアニオンの結合解離を経由し、ジアニオンが生成していると考えられる。一方で電位を貴の方向に走査すると PABI では 0.88 V、PIC では 0.84 V (versus Fc/Fc⁺) に可逆的な酸化波が観測された。PABI と PIC の酸化電位における紫外可視吸収スペクトルを Figure 1b に示す。1.2 V の定電位を印加したと同時に 500 nm から 900 nm の可視光領域にブロードな吸収が立ち上がり、無色から青緑色に呈色するエレクトロクロミズムを示した。量子化学計算の結果から、この可視光領域の吸収はラジカルカチオンの HOMO から SOMO への遷移に帰属されることが明らかとなった。

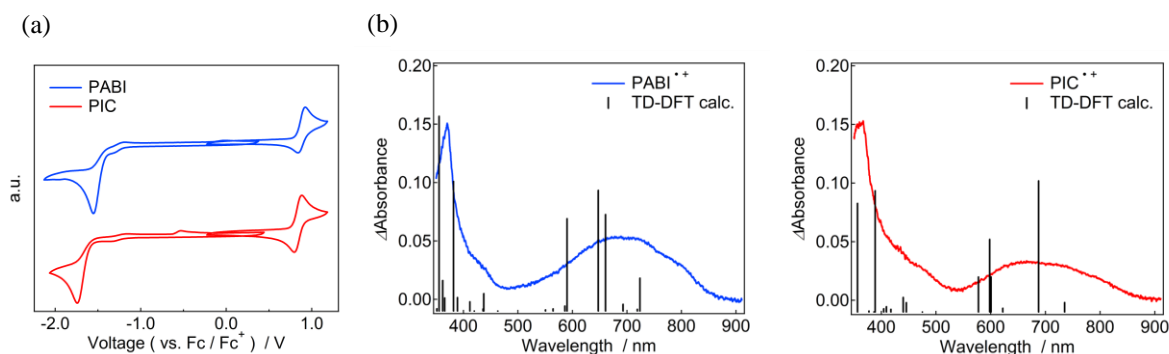


Figure 1. (a) Cyclic voltammograms of 1 mM PABI and PIC in degassed CH₃CN containing 0.1 M TBAPF₆ as an electrolyte. (b) UV-vis-NIR absorption spectra of PABI and PIC radical cation under the constant potential at 1.2 V versus Fc/Fc⁺.

電気化学的に生成されたラジカルカチオンの構造について議論するために *in situ* ラマン分光電気化学測定と量子化学計算による構造解析を行った。PABI および PIC のラジカルカチオンの共鳴ラマンスペクトルのいずれにおいても 1370 cm⁻¹ 付近に sp³ 炭素まわりの振動に帰属されるラマンバンドが観測された。この結果からアリアル架橋型フォトクロミックラジカル複合体は電気化学的な酸化によって結合解離することなく安定なラジカルカチオンを生成することが明らかとなった。

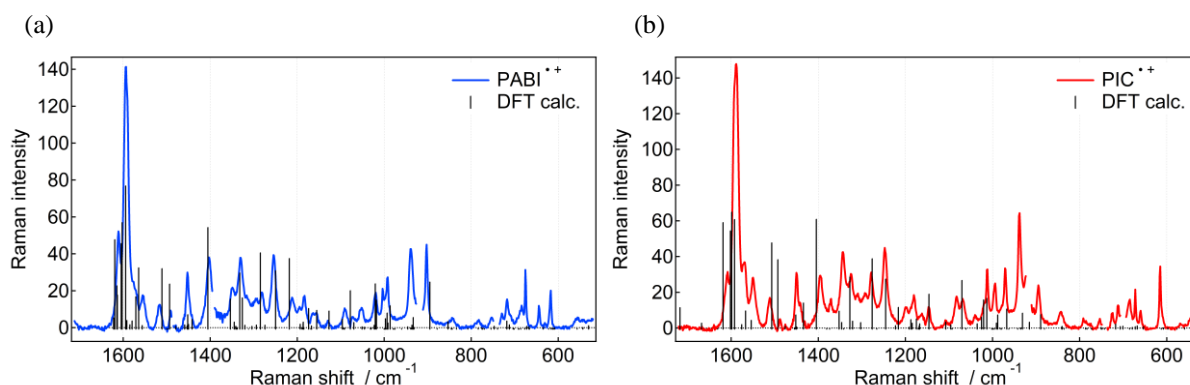


Figure 2. Resonance Raman spectra and DFT calculation results (UB3LYP/6-31G^{**}) of electrogenerated (a) PABI and (b) PIC radical cation in degassed CH₃CN containing 0.1 M TBAPF₆ as an electrolyte excited with 633 nm visible laser under the constant potential at 1.2 V versus Fc/Fc⁺.

【参考文献】

- [1] H. Yamashita and J. Abe, *Chem. Commun.* **50**, 8468 (2014).
- [2] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi and J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4952 (2015).
- [3] K. Mutoh, E. Nakano and J. Abe, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 6792 (2012).

光生成ビラジカルの可逆的原子価光異性化ダイナミクス

青学大理工

○徳永彩子, 武藤克也, 阿部二郎

Reversible valence photoisomerization of photogenerated biradical

○Ayako Tokunaga, Mutoh Katsuya, Jiro Abe

Department of Chemistry, School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University

【Abstract】 The electronic structure of a molecule with singlet biradical character depends on the planarity in the molecular structure. In the case of a singlet biradical with a flexible structure, it may exist as a thermal equilibrium between an open-shell biradical form and a closed-shell quinoidal form. It is significant to investigate the dynamics of the valence isomerization process starting from one state to the equilibrium state, where the bond formation and dissociation processes can be observed in real time. Previously, we reported a photochromic molecule, Py-RPIC, which exhibits a valence isomerization from the photogenerated biradical species to the quinoidal species [1]. Py-RPIC is a good candidate for the direct observation of a valence isomerization because it can generate the biradical repeatedly. Here, we report a kinetic study on the thermal equilibrium process between the biradical and the quinoidal forms and an unprecedented photoisomerization of the equilibrium revealed by using a double pulse nanosecond laser flash photolysis measurement.

【序】一重項ビラジカル分子は、開殻ビラジカル構造が閉殻キノイド構造との共鳴構造として存在する場合と、それらが独立した熱平衡として存在する場合がある。後者の場合、一方の状態から熱平衡に至るまでの原子価異性化過程を詳細に検討することは、動的な共有結合を

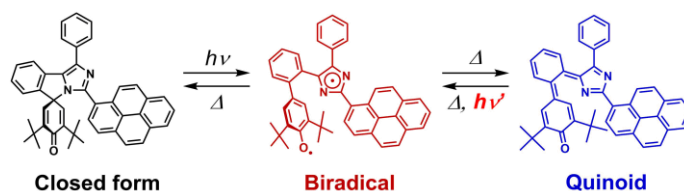


Fig. 1. Photochromic scheme of Py-RPIC.

基礎から理解する上で意義あるものである。しかし、外部刺激によりビラジカルを生じる分子は稀であることから、ビラジカルーキノイド間の原子価異性化ダイナミクスを観測することは困難であった。我々は以前、高速フォトクロミズムを示すフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体誘導体 (Py-RPIC) において、紫外光照射直後に生成するビラジカル (フェノキシラジカルおよびイミダゾリルラジカル) がマイクロ秒の時間領域で閉殻キノイド構造へと原子価異性化し、最終的にはそれらの熱平衡に達することを見出した[1]。そこで本研究では、Py-RPIC のナノ秒過渡吸収分光測定で得た過渡吸収スペクトルのグローバル解析を行うこと、および2段階励起過渡吸収測定によってビラジカルとキノイドの光応答性を調べることで、ビラジカルーキノイド原子価異性化過程に関する基礎的な知見を得ることを目的とした。

【方法】 233~298 K の各温度において、Py-RPIC トルエン溶液のナノ秒過渡吸収測定を行った。紫外ナノ秒パルス (355 nm, 5 ns) 励起光とし、過渡種の時間減衰および過渡吸収スペクトルを取得した。また、光生成過渡種であるビラジカルおよびキノイドの光応答性を調べるために、紫外-可視ナノ秒パルスレーザーを用いた2段階励起過渡吸収測定を行った。紫外励起光ナノ秒パルス (355 nm, 5 ns) で閉環体を励起し、生

成したビラジカルとキノイドの混合状態に対して遅延時間を設けて 2 発目の励起光パルス (430 nm) を照射し、その後の過渡種の時間減衰、および過渡吸収スペクトルを得た。

【結果・考察】 紫外光励起によって得た 298 K における Py-RPIC の過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。励起直後にビラジカルに由来する波長 520 nm および 950 nm 付近を中心とした幅広い吸収帯が見られた後、励起後約 1.3 μs 後までにキノイドに由来する 400 nm 付近の吸収帯の立ち上がりが観測された。得られた過渡吸収スペクトルの時間変化を、ビラジカル-キノイド原子価異性化反応による二状態平衡モデルとしてグローバル解析を行った。ここで、ビラジカルからキノイドへの反応を正反応、キノイドからビラジカルへの反応を逆反応と定義する。その結果、298 K における正反応および逆反応の速度定数は、それぞれ $k_A = 2.90 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ および $k_B = 0.76 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ であり、298 K における平衡定数 $Kc = k_A / k_B$ は 3.8 と算出された。同様に各温度における k_A および k_B を算出し、アイリングの式を用いて正反応と逆反応の活性化パラメータを決定した。また、紫外-可視段階励起による過渡吸収スペクトル測定では、二つの励起光パルス間の遅延時間を 40 μs に設定した結果、可視光励起直後 (40.6 μs) のスペクトルが紫外光照射後 3.5 μs 後のスペクトルと一致した。この結果は、キノイドが可視光照射によってビラジカルに光異性化したことを示唆する。また、観測波長を 520 nm に固定し、遅延時間を変化させて測定を行った。2 発目の励起光である可視光照射直後に見られる吸光度の増加分を $\Delta\Delta\text{Absorbance}$ と定義し、遅延時間に対してプロットしたところ、グローバル解析により得られたキノイドの増加速度と一致した。この結果より、ビラジカルへの可視光照射によってはナノ秒領域の光反応を生じない一方で、キノイドは可視光照射によって閉環体と同様に結合解離を生じ、ビラジカルへ原子価異性化反応を生じることが明らかになった。

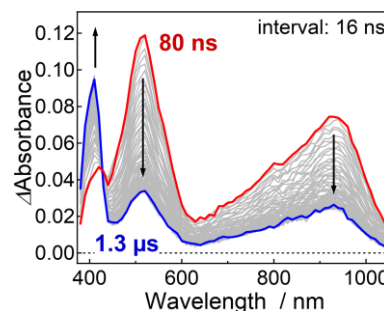


Fig. 2 Transient absorption spectra of Py-RPIC in toluene ($5.7 \times 10^{-5} \text{ M}$) at 298 K on the microsecond time scale excited with a 355 nm nanosecond laser pulse (5.5 mJ/pulse).

成したビラジカルとキノイドの混合状態に対して遅延時間を設けて 2 発目の励起光パルス (430 nm) を照射し、その後の過渡種の時間減衰、および過渡吸収スペクトルを得た。

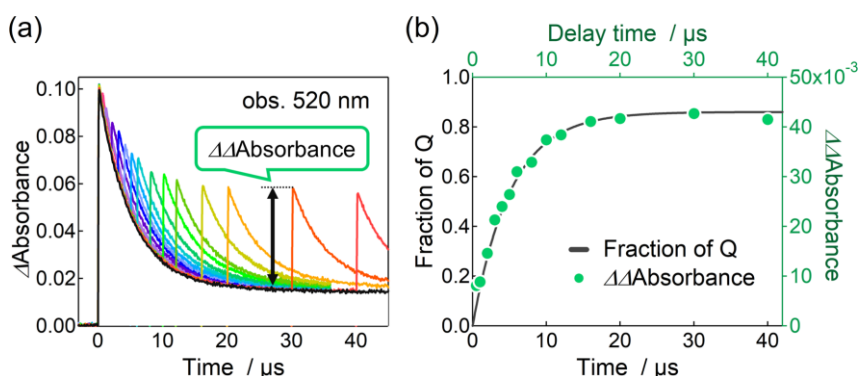


Fig. 3 (a) Temporal changes of the transient absorbance at 520 nm of Py-RPIC after the double laser pulse excitation at 243 K (in toluene, $4.2 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\lambda_{\text{ex1}} = 355 \text{ nm}$, pulse width = 5 ns, pulse energy = 3.5 mJ; $\lambda_{\text{ex2}} = 430 \text{ nm}$, pulse width = 5 ns, pulse energy = 6.6 mJ, delay time = 500 ns–40 μs). (b) Black solid line: rise profile of the fraction of Quinoid obtained by global analysis of the transient absorption spectra measured by single laser pulse excitation at 243 K. Green circles: $\Delta\Delta\text{Absorbance}$ at 520 nm as a function of the delay time.

【参考文献】

- [1] Y. Kobayashi, K. Shima, K. Mutoh, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 3067 (2016).
 [2] A. Tokunaga, K. Mutoh, T. Hasegawa, J. Abe, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 1833 (2018).

時間分解EPRによる一重項分裂反応から生じた 三重項励起子対のダイナミクスの解析

(神戸大分子フォト¹・阪府大院工²・神戸大院理³・阪府大 RIMED⁴)

○長嶋 宏樹¹・河岡 秀平²・秋本 誠志³・立川 貴士^{1,3}・松井 康哲^{2,4}・
池田 浩^{2,4}・小堀 康博^{1,3}

Time-resolved EPR study of dynamics of the singlet-fission-born triplet exciton pair.

○Hiroki Nagashima¹, Shuhei Kawaoka², Seiji Akimoto³, Takashi Tachikawa^{1,3},
Yasunori Matsui^{2,4}, Hiroshi Ikeda^{2,4}, Yasuhiro Kobori^{1,3}

¹ Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Japan

² Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Japan

³ Graduate School of Science, Kobe University, Japan

⁴ The Research Institute for Molecular Electronic Devices (RIMED), Osaka Prefecture University, Japan

【Abstract】 Singlet fission (SF) generates two triplet excitons from one photon, promised to improve the solar cell efficiency [1,2]. Recently, the SF-born-quintet state (the triplet pair) was observed using time-resolved electron paramagnetic resonance (TREPR) [3,4]. Since the reverse process of the SF, triplet-triplet annihilation is restricted from the quintet state, the mechanism for the spin conversion to the quintet state is important for the solar cell application. In this study, we investigated the intermolecular SF in pentacene and tetracene derivatives with weak chromophore interactions in the frozen solution. The spin-state dynamics and its related energetics were clarified by a combination of TREPR and fluorescence measurements. Sublevel-selective populations of the quintet state were detected, indicating that triplet exciton diffusion is important for the spin conversion.

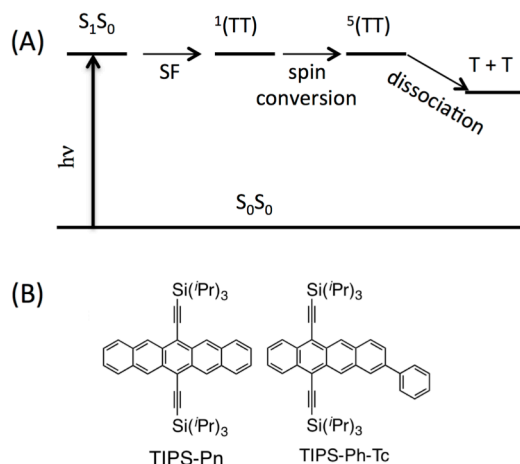


Fig.1. (A) Schematic mechanism for SF. (B) Structures of TIPS-Pn and TIPS-Ph-Tc.

【序】 一重項分裂 (singlet fission, SF) は、1つの励起一重項状態から2つの三重項状態を形成する非常にユニークな現象である。SFは太陽電池の効率を、従来の理論限界を超えて引き上げられることが示されている[1,2]。SFはアセン類(ペンタセン、テトラセンなど)やカロテノイド類などにおいて古くから観測されている。Fig.1Aに簡単なSFの反応スキームを示した。SFはスピン許容遷移であり、一重項状態にある三重項励起子対¹(TT)が形成される。その後、三重項対は五重項状態⁵(TT)を生成する。この五重項状態は時間分解電子スピン共鳴(TREPR)法により観測された[3,4]。⁵(TT)は

$^1(\text{TT})$ と比べ、 S_1S_0 状態への三重項-三重項消滅(TTA)や S_0S_0 状態への再結合は抑制されている。そのため一重項状態から五重項状態へのスピン変換は反応機構の解明だけでなく、SF を実際のデバイスに応用する上で極めて重要である。本研究では、6,13-bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene (TIPS-Pn, Fig.1B) と 2-phenyl-6,11-bis(triisopropylsilylethynyl)tetracene (TIPS-Ph-Tc)の SF により生成する五重項状態の生成メカニズムと励起子のダイナミクスについて、TREPR スペクトルのシミュレーションにより明らかにした。

【方法 (実験・理論)】 TIPS-Pn は Sigma-Aldrich より購入したものをを用いた。TIPS-Ph-Tc は 1,4-ナフトキノンから 4 段階で合成した。TIPS-Pn と TIPS-Ph-Tc をジクロロメタン中に溶解した後に EPR 試料管に入れ、freeze-pump-thaw サイクルにより脱気して凍結溶液を調製した。TREPR 測定には Bruker EMXplus spectrometer を、スピンニューテーション測定には分子科学研究所に設置された Bruker E680 spectrometer を用い、77 K ですべての測定を行った。

【結果・考察】 Fig.2 に TIPS-Pn および TIPS-Ph-Tc の TREPR スペクトルとそのシミュレーション結果を示す。 $g=2$ を中心とする対称的なピークとして Q と T が観測された。T のピーク位置は三重項状態のペンタセン、テトラセンのゼロ磁場分裂に一致していた[3]。これらの TREPR 信号がどのスピン状態に由来するかを調べるため、スピンニューテーション測定を行った。スピンニューテーション周波数 ω は、スピン角運動量子数 S と磁気量子数 m_s ($= -S, -S+1, \dots, S$) を用いて、
$$\omega \propto \sqrt{S(S+1) - m_s(m_s+1)}$$
 と表せる。Q のニューテーション周波数は T のその約 1.8 倍であり、Q と T は、 $S = 2, |0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$ および $S = 1, |0\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$ に帰属された。また、Q ピーク強度はレーザー強度に比例していたことから、Q ピークは TTA ではなく SF により生成した $^5(\text{TT})$ と考えられる。

興味深いことに Q' ピークは Q, T と異なり、 $g=2$ より低磁場に吸収ピークが観測され、高磁場側には観測されなかった。Q' ピークはニューテーション周波数が T の約 1.5 倍であり、 $S=2, |\pm 2\rangle \rightarrow |\pm 1\rangle$ の遷移であると示された。

5つの五重項状態のうち $^5(\text{TT})_0, ^5(\text{TT})_{-1}, ^5(\text{TT})_{-2}$ の3つが生成されていると仮定したシミュレーションにより、実験結果がよく再現された(Fig.2)。このような五重項状態の異常分極は、三重項励起子対の拡散により形成されたと考えられる。本発表では三重項励起子対の拡散過程について、より詳細に議論する。

【参考文献】

- [1] Shockley and Queisser, J. Appl. Phys. 1961, **32**, 510.
- [2] Hanna and Nozik, J. Appl. Phys. 2006, **100**, 074510.
- [3] Weiss *et al.*, Nat. Phys. 2016, **13**, 176.
- [4] Tayebjee *et al.*, Nat. Phys. 2016, **13**, 182.

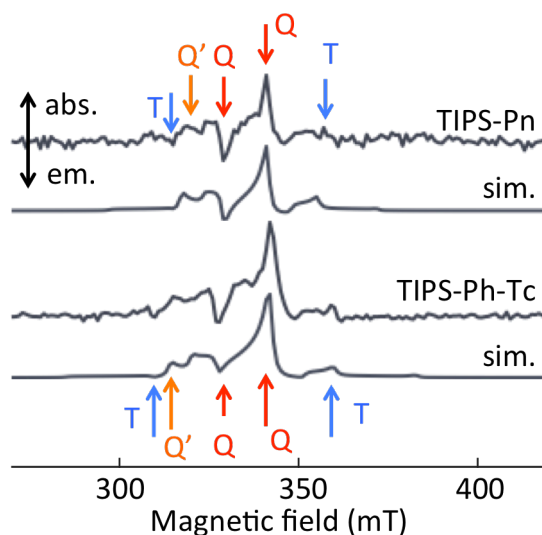


Fig. 2. TREPR spectra and simulations of TIPS-Pn and TIPS-Ph-Tc at 200 ns delay after light excitation.

イオン液体(C_4mim) PF_6 の熱容量測定において 観測される部分的な秩序状態

¹福岡大理

○小池拓嗣¹, 井手籠輝也¹, 渡辺啓介¹, 柘宜田啓史¹

Partially ordered state of ionic liquid (C_4mim) PF_6 observed by heat capacity measurement

○Takushi Koike¹, Teruya Idegomi¹, Keisuke Watanabe¹, Keishi Negita¹
¹Department of Chemistry, Fukuoka University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids (ILs) are composed of bulky cation and anion, and have characteristic properties such as low melting point and low vapor pressure. Scientifically, it has been suggested that there is a crystal-like order even in the liquid state. In the present study, heat capacities of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4mim) PF_6 have been measured as a function of temperature. When cooled rapidly and then C_p was measured on heating, a normal glass transition ($T_g = 194$ K) was observed. While cooled slowly, an exothermic heat due to crystallization was observed. In this case, on heating, C_p showed a broad glass transition around T_g , indicating that not only a crystal but also a partial glass is formed. Based on these results, we will discuss the partially ordered state of this ionic liquid.

【序】 イオン液体は嵩高いカチオンとアニオンからなるイオン性の化合物である。低融点、不揮発性などの性質を持ち、液体であるにもかかわらず、固体のような秩序が存在することが指摘されている[1]。本研究では、イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (C_4mim) PF_6 を取り上げ、熱容量測定を行った。この物質の熱的性質は C_p や DSC 測定で研究されてきたが[2, 3]、相関係については明らかにされていないことが多い。本研究では、断熱型熱量計を用い、この物質の相関係を明らかにし、指摘されているような部分的な秩序状態[4]が存在するかどうか焦点をあてて研究を行った。

【実験】 試料の(C_4mim) PF_6 には Merck 社製のもの(純度: 99.8%以上)を 4.5612 g 使用した。試料中に含まれる水を取り除くために、真空状態($< 10^{-3}$ torr)で約 2 日間、脱水した。含まれる水分量を Karl Fischer 法で測定すると、154 ppm であった。熱容量は自作の断熱型熱容量測定装置を用いて測定した。冷却には冷凍器(SRGK-408D, 住友重機)を使用し、断熱条件を達成するために、断熱シールドと試料セルの温度を断熱コントローラで等しくし、系内をロータリポンプ(GVD-050A, ULVAC)とターボ分子ポンプ(PT-50, 島津製作所)で 10^{-6} torr より高真空にした。試料セルに Joule 熱を与え、その際の試料セルの温度上昇から、熱容量を求めた。温度測定はスーパーサーモメータ(1594A, Fluke)を、Joule 熱は電流発生器(6228A, Keithley)を用いて発生させた。また、装置とコンピュータを GPIB または RS-232C で接続し、HP-BASIC を使った Program で熱容量を自動測定した。

【結果と考察】 Fig. 1 は、熱容量測定を行った際の熱履歴を示したものである。破線は冷却を表し、青: ~ 4 K/min、緑: ~ 0.8 K/min、赤: ~ 0.01 K/min の冷却速度である。実線

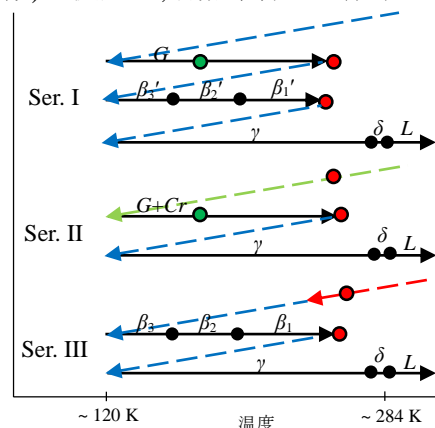


Fig. 1: 熱履歴と熱容量測定
破線: 冷却過程 実線: 熱容量測定
緑丸: ガラス転移 赤丸: 発熱挙動
黒丸: 相転移

は昇温方向での熱容量測定を表しており、緑丸:ガラス転移、赤丸:発熱挙動、黒丸:相転移である。 G と L は、それぞれ、ガラスと液体相で、 $\beta, \gamma, \delta, Cr$ は結晶相である。

1. ガラス転移近傍の熱容量

試料を ~ 4 K/min で冷却してガラス状態にし、昇温方向で熱容量を測定した結果が Fig. 2(赤)である(Ser. I)。194 K 付近で明瞭なガラス転移が観測され、更に温度を上げていくと、212 K 付近で結晶化による発熱が起こった。一方、試料を ~ 0.8 K/min で冷却した場合、冷却過程で、251.1 K 付近で結晶化による発熱が観測された(Ser. II)。その結晶化した試料の熱容量を測定した結果が Fig. 2(青)であり、190 K 付近でブロードなピークが観測された。このガラス転移で、ガラスと結晶が混在した状態から、液体と結晶が混在した状態になったと考えられる。ガラス転移後、更に温度を上げていくと、230 K 付近で結晶化による発熱が観測され、最安定結晶相へ転移した。

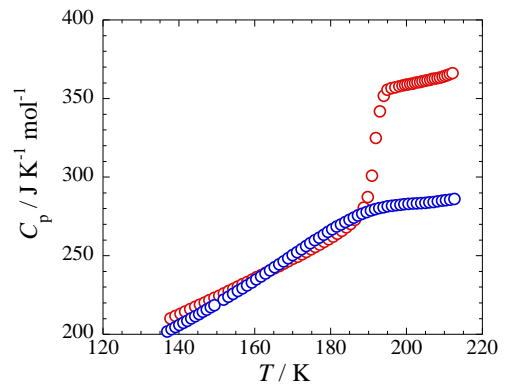


Fig. 2: ガラス転移点近傍の熱容量

2. 準安定結晶相の熱容量

試料を ~ 0.01 K/min で冷却した場合には、冷却過程で 246 K 付近に結晶化による大きな発熱が観測された(Ser. III)。その結晶化した試料の熱容量を測定した結果が Fig. 3(赤)である。準安定結晶相間の相転移による明瞭な熱異常が 175 K ($\beta_3 \rightarrow \beta_2$)と 215 K ($\beta_2 \rightarrow \beta_1$)に観測された。二つの転移が観測された後に、更に温度を上げると発熱して最安定結晶相へ転移した。次に、Fig. 2(赤)の発熱後、試料を急冷して熱容量を測定した結果が Fig. 3(青)である。準安定結晶相間の相転移による小さな熱異常が 175 K ($\beta_3' \rightarrow \beta_2'$)と 215 K ($\beta_2' \rightarrow \beta_1'$)に観測された。更に温度を上げていくと、230 K 付近で発熱し、最安定結晶相へ転移した。準安定結晶相の熱容量を比較すると(Fig. 3)、 $\beta_3', \beta_2', \beta_1'$ の熱容量は、 $\beta_3, \beta_2, \beta_1$ の熱容量より小さく、ガラスと結晶が混在した状態を示していると考えられる。

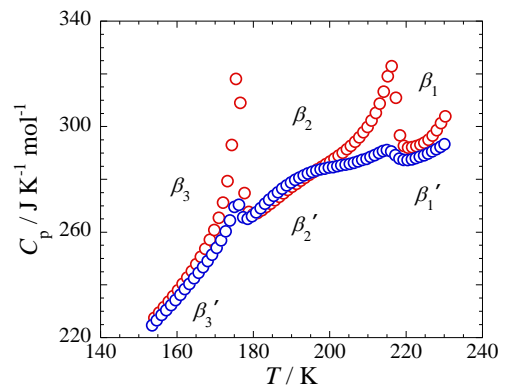


Fig. 3: 結晶化した試料の熱容量

3. 最安定結晶相の熱容量

Fig. 4 は最安定結晶相の熱容量の温度依存性を示したものである。熱容量は融解までは、なだらかに増大するが、融解付近では熱容量は二つのピークに分かれた。 γ 相から δ 相への転移が起こり、その後融解すると考えられる。

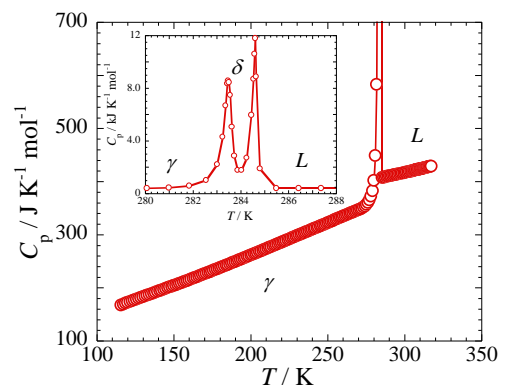


Fig. 4: 最安定結晶相の熱容量

【参考文献】 [1] E. W. Castner Jr. et al., *J. Chem. Phys.* **132** 120901 (2010). [2] G. J. Kabo et al., *J. Chem. Eng. Data* **49** 453 (2004). [3] T. Endo et al., *J. Phys. Chem. B* **114** 407 (2010). [4] H. Hamaguchi et al., *Adv. Chem. Phys.* **131** 85 (2005)

イオン液体の価電子準位とマードルングエネルギー -イオン半径の効果-

¹東工大物質理工学院, ²東理大理工

野本紫織¹, 梁秀稿¹, 岩橋崇¹, 金井要², ○大内幸雄¹

Valence Electronic Structure and Madelung Energy of Ionic Liquids - Effect of Ionic Radius -

Shiori Nomoto¹, Suho Ryo¹, Takashi Iwahashi³, Kaname Kanai², ○Yukio Ouchi¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

²Department of Physics, Faculty of Science and Technology,
Tokyo University of Science, Japan

【Abstract】 The Madelung constant or potential is used in determining a sum of electrostatic potentials of cations and anions in ionic crystals. It is assumed for the calculation of Madelung constant that cations and anions are described by point charge. Though ionic liquid is a part of ionic materials, the inclusion of higher order moments of the charge density may be necessary in the elucidation of Madelung constant, due to its highly asymmetric molecular structure. In this report, we have conducted a series of UPS experiments on ionic liquids to estimate Madelung potentials. It has been shown that a nearest neighbor distance can be a good parameter on the estimation of Madelung potentials of ionic liquids.

【序】 マードルングエネルギー E_M は「塩」における静電相互作用のエネルギーの総和に対応し、その値はイオンの価数と配置によって決まる。静電相互作用は長距離相互作用なので、 E_M を求める際には無限級数を収束させる必要があり、当初無機塩で発展したこともあって、今までにさまざまな計算方法が取られてきた。効率よく計算する方法としてはエバルトの方法が挙げられる。[1] この無限級数はマードルング定数 M と呼ばれ、 E_M は以下の式で与えられる。

$$E_M = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M \quad (1)$$

z_A, z_B はイオンの価数、 e は電気素量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 r 是最隣接イオン間距離を表す。一方、イオン液体のバルク構造に関してはMD計算やX線小角散乱などの結果から通常は無機塩とは異なった不均一なドメイン構造を持つとされており、従って E_M についても無機塩とは異なる傾向が予想されるが、実際にイオン液体の E_M について詳細な報告はなされていない。そこで本研究では紫外光電子分光法(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy ; UPS)を用いてイオン液体の E_M を評価し、上式の適用性について考察した。

【実験】 実験に用いたイオン液体は、イミダゾリウム系、4級アンモニウム系など

のカチオン群とハロゲン、[OTf]⁻ (trifluoromethanesulfonate)、[TFSA]⁻ (bis(trifluoromethylsulfonyl)amide)、PF₆⁻、BF₄⁻などのアニオン群を組み合わせたものである。試料には Au 基板上に各種イオン液体を薄膜塗布したものを用いた。UPS 測定には Specs 社製 He 光源を装着したオミクロン社製・ESCA-Probe を用いた。光源は He II (40.81eV)である。E_Mの評価には孤立カチオン・アニオンの情報が必要だが、ここでは孤立系の DFT 計算を行い、分子軌道とそのエネルギー準位を算出した。なお、カチオンの DFT 計算には B3LYP/6-311+G** を、アニオンには SDDALL を用いた。

【結果と考察】Fig. 1に[C₄mim]BrのUPS測定結果(黒)、カチオンの DOS 計算結果(赤)及びアニオンの DOS 計算結果(青)を一例として示す。先行研究[2]に従って計算結果を束縛エネルギーシフトさせること

で実験結果の再現を試みた。静電相互作用によってカチオンは-3.14 eV シフト(不安定化)、アニオンは7.52 eVシフト(安定化)しており、[C₄mim]BrのE_Mはこのシフト量の平均として5.17 eVと算出される。同様の解析を他のイオン液体でも行いE_Mを求めた。

イオン結晶では、イオン半径の比に依存して取り得る結晶構造が異なり、マードルング定数とその結晶構造に応じて変化する。イオン液体のカチオンおよびアニオンのイオン半径を、第一原理計算から求めた最安定構造に対して球体近似を適用して

平均値として求め、その値を(1)式に適用してE_Mを評価し、測定値と比較した。結果をFig. 2に示す。図中の対角線は原点を通る傾き1の直線を示しており、本測定で求められたE_Mが、イオン液体に結晶構造を仮定して計算したE_Mで良く説明されていることを示す。アニオンがハロゲン系のイオン液体は良く線上に乗っているが、他のアニオンは線上からの差異が認められた。興味深い点は、形状として球体近似に近いと思われたPF₆やBF₄が大きく線上から外れていることである。カチオンやアニオンには其々一定の傾向が認められた。詳細は当日発表する。

【参考文献】

- [1] P. Ewald, *Ann. Phys.* **369** (1921) 253–287.
 [2] D. Yoshimura, et al., *J. Electron. Spectrosc. Rel. Phenomena.*, **144–147** (2005) 319–322.

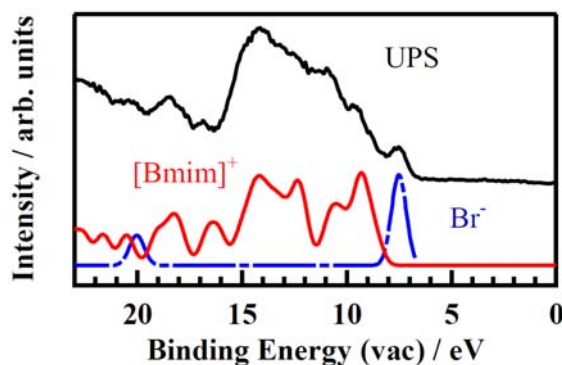


Fig. 1 UPS spectrum (black) and DOS of [C₄mim]Br.

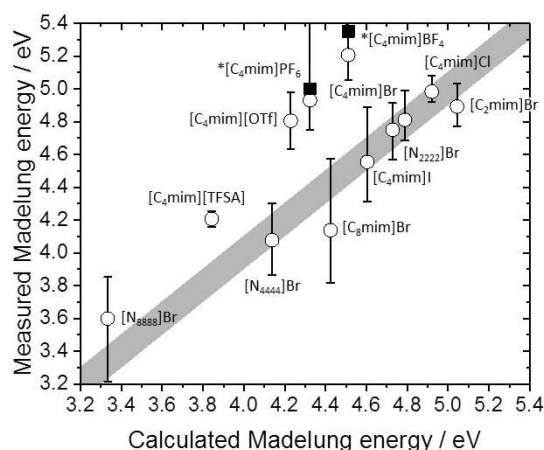


Fig. 2 Measured vs Calculated Madelung Energy

イオン液体から溶媒和イオン液体：特異な輸送特性と電気化学反応

横浜国大院工 渡邊正義

**From Ionic Liquid to Solvate Ionic Liquid:
Unique Transport Properties and Electrochemical Reactions**

Masayoshi Watanabe

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University, Japan

【Abstract】 Certain molten solvates of Li salts can be regarded as solvate ionic liquids. A typical example is equimolar mixtures of glymes (G3: triglyme and G4: tetraglyme) and Li[TFSA]([TFSA]=[NTf₂]) ([Li(glyme)][TFSA]). The amount of free glyme estimated by Raman spectroscopy, emf measurements of concentration cell, and MD simulation was less than a few percent in [Li(glyme)][TFSA]⁻, and thereby could be regarded as solvate ionic liquids. Unlike conventional electrolytes, the solvation of Li⁺ by the glyme forms stable and discrete solvate ions ([Li(glyme)]⁺) in the solvate ionic liquids. This anomalous Li⁺ solvation had a great impact on the electrolyte properties and electrode reactions. In this presentation, unique transport properties and electrochemical reactions in the solvate ionic liquids will be highlighted.

【序】 イオン液体 (IL) は室温付近に融点を有する塩であり、イオンのみからなる液体である。現在 IL は、化学反応、触媒反応、分離・抽出・精製、溶解・分散などに用いられている有機溶媒を代替する可能性を有するため、広く化学の関連分野で注目されている。さらに、IL を電解質として用いることは、安全性に優れた将来の電気化学デバイスを実現するための有力な手法として期待されている。

最も一般的なイオン液体は aprotic IL であるが、近年この範疇に入らない、活性プロトンをもつ protic IL、溶媒和イオン（錯イオン）を構成イオンとする溶媒和イオン液体(solvate IL)、そして融点の低い inorganic IL なども、イオン液体の機能化の観点から研究が活発になって来ている。演者らは、Li⁺などの金属イオンを伝導する IL に関し、電気化学デバイスへの展開を視野に入れて研究を続けて来た。研究初期には、aprotic IL にリチウム塩を溶解した系、リチウムイオン液体の創製などを試みてきたが、最近では溶媒和 Li⁺イオンを構成イオンとする solvate IL の物性と電気化学的応用に焦点を当てている。本講演では、solvate IL の生成、物性、電気化学特性を紹介したい。

【結果・考察】 我々はグライム類 (G3: triglyme; G4: tetraglyme) と Li[TFSA]([TFSA]=[NTf₂])との等モル混合液から成る溶融錯体が長寿命で安定な溶媒和イオンを構成イオンとする典型的な溶媒和 IL ([Li(glyme)][TFSA])として振る舞うことを報告した。しかし、構成リチウム塩のアニオンのルイス塩基性を変化させるとその挙動は大幅に変化し、溶媒和 IL と考えられる系から単なる濃厚電解質溶液に分類される例まで幅広く変化することを見出した。Fig. 1(a) にアニオン種の異なるリチウム塩と G3 および G4 の等モル混合液中のフリーなグライム量をラマン分光で定量した結果を示す。アニオンの種類によってフリーグライム量は大きく異なり、ルイス塩基性の

低い[TFSA]のようなアニオンの場合、フリーグライム量は無視できる程であるのに対し、ルイス塩基性の高い[TFA]=[CF₃CO₂]⁻などのアニオンでは、系中のグライムは殆どがLi⁺に配位していないフリーグライムであることが分かった。さらに、このフリーグライム量を、PFG-NMRで測定したグライムとLi⁺の拡散係数の比(D_G/D_{Li})に対してプロットすると (Fig. 1(b)),フリーグライム量が0に近づくと、この比も1に近づき、solvate IL 中ではNMRの時間尺で安定な錯イオンを形成し、共同的な拡散が起こっていることが分かった。このような solvate IL の形成は、電気化学的なグライム活量の見積もり、MDシミュレーションなどからも支持された。リチウム塩とグライム混合系では、Li⁺に対するグライムとアニオンの配位競争が起き、前者が優勢のとき solvate IL が形成されると結論される。

得られた solvate IL は種々の興味深い物性を示す。Fig. 2 に[Li(G3)₁][TFSA]の最安定構造を示すが、G3 がクラウンエーテル状にLi⁺に配位、さらにTFSAのOが配位した5配位構造となっている。結晶ラマンと液体ラマンの相似性から液体中でも基本的にこのような構造を保持していると考えている。さらに solvate IL では興味深い特性が見出されている。グライムのHOMOレベルが、フリーなときより低下し(Fig. 2)、電解質としての酸化安定性が增大するといった結果である。このため、本 solvate IL はLiCoO₂のような4V級のカソード材料に適合する電解質となり得ることが分かった。また、界面電気化学反応が進行しLi⁺の消費・供給が起こる場合には、従来のStokes型ではない輸送現象が起こっていることも見出した(Fig. 2)。

講演では、本 solvate IL の特異な溶解性とこれを利用したLi-S電池電解質への展開、グラファイトの反応の話題も紹介したい。

【参考文献】 [1] M. Watanabe *et al.*, *Chem. Rev.*, **117**, 7190-7239 (2017) and references therein.

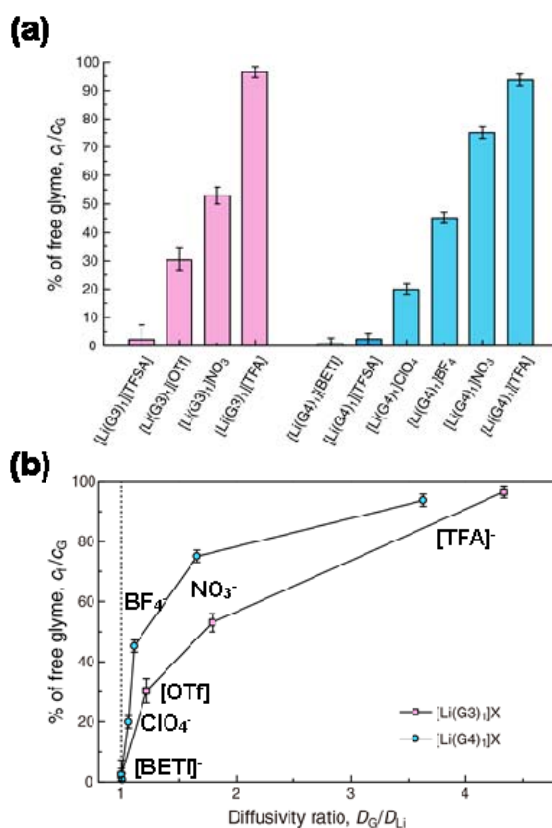


Fig. 1. (a): Amount of free glyme determined by Raman spectroscopy for one-to-one mixtures between glymes (G3 and G4) and different lithium salts. (b): The amount of free glyme approaches zero when diffusivity ratios (D_G/D_{Li}) between the glyme molecules and Li⁺ approach unity.



Fig. 2. The most probable structure of [Li(G3)₁][TFSA] ([TFSA] = [N(SO₂CF₃)₂]⁻) and the highest occupied molecular orbital (HOMO) energy level lowering of G3 in the probable structure, estimated by *ab initio* molecular orbital calculations, and schematic representation of ligand exchange conduction mode typically seen when electrochemical reactions occur at the electrode-electrolyte interfaces.