

平成22年 5月 17日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17073010

研究課題名（和文） イオン液体中の過剰電子，溶媒和および電子移動反応

研究課題名（英文） Excess electrons, solvation and electron-transfer reaction in ionic liquids

研究代表者

高橋 憲司 (TAKAHASHI KENJI)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号：00216714

研究成果の概要(和文):光イオン化によりイオン液体中で溶媒和電子を生成する方法を確立し、溶媒和電子と種々の溶質との電子移動反応ダイナミクスを明らかとした。溶媒和電子は近赤外域に幅広い光吸収バンドがあった。イオン液体中でのイオンの反応は、クーロン遮蔽の影響を強く受けることを見出した。2段レーザーパルス励起法により、イオン液体中での電子励起ラジカルの反応ダイナミクスを詳細に検討した。

研究成果の概要(英文): We have established a formation method of excess electron in ionic liquid using photo-ionization, and shed a light on the reaction dynamics and kinetics of solvated electron with several different solutes. The spectra of solvated electrons in ionic liquids are located in near infrared region. It has been found that there is a strong Coulombic screening effect on the ionic reactions in ionic liquids. Using twin-pulse laser excitation method, reaction dynamics of excited-state radical in ionic liquids has been precisely examined.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	6,600,000	0	6,600,000
2006年度	11,500,000	0	11,500,000
2007年度	8,300,000	0	8,300,000
2008年度	11,600,000	0	11,600,000
2009年度	10,400,000	0	10,400,000
総計	48,400,000	0	48,400,000

研究分野：反応物理化学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：溶媒和電子，光イオン化，イオン液体，励起，ラジカル，塩効果，クーロン遮蔽

1. 研究開始当初の背景

通常の溶液中における動力的塩効果では、添加した電解質によるイオン強度の変化

により反応速度が変化する。その理由は、反応するイオン周囲に、反対符号の電解質イオンが集まったイオン雰囲気形成するため、反応するイオンの電荷の一部が遮閉される

ためである。それでは、イオン液体のように反応環境が全てイオンという場合どうなるのであろうか。非常に早い反応では、瞬間的に生じた過剰電子への溶媒和形成には有限の時間が必要であり、特に分子構造が大きなイミダゾール系カチオン種による溶媒和形成は遅いと考えられる。従って、イオン液体の分子構造により電子移動反応速度を制御できる可能性があると考えた。

また、イオン液体中でのイオン反応の動力学的塩効果あるいはクーロン遮蔽効果についても興味深い問題がある。反応イオン周囲には、反対符号のイオンが集まったイオン雰囲気形成するため、反応イオンの電荷の一部が遮蔽される。従って、同符号同士のイオンは容易に接近できるため反応は加速される。一方、異符号イオンの反応は遅くなる。希薄溶液中のイオン反応速度に及ぼす塩効果を説明する Debye-Hückel モデルは、多くの成功をおさめてきた。しかしこのモデルは、イオン相互間のポテンシャルエネルギーが小さく、イオンが互いにほとんど接近していないような希薄電解質溶液(少なくとも $3 \times 10^{-3} \text{M}$ 以下)についてのみ成立するという限界がある。反応体の周囲全てが高濃度イオンというイオン液体は極めて特異で魅力にあふれた反応場を提供すると同時に、新たな溶液モデルの提案と理解および研究戦略を我々に要求している。

2. 研究の目的

本研究では、当初は、主に次の点を明らかにすることを目的としていた。

- (1) イオン液体中に生成させた過剰電子の溶媒和ダイナミクスと吸収スペクトルの測定
- (2) イオン液体の分子構造による過剰電子の吸収スペクトルの変化
- (3) 溶媒和された過剰電子と溶質分子との電子移動反応速度の決定
- (4) 電子移動反応速度のイオン液体分子構造による変化
- (5) イオン液体中での電子移動反応速度に Marcus 理論を適用することの可否
- (6) 電子移動反応にともなう溶媒再配向エネルギーとイオン液体の分子構造との関連
- (7) 電子移動反応速度の温度依存性

また、研究の進展に伴い、上記の基礎的事項に加えて、イオン液体中での電子移動反応を利用したに酸化炭素の電解反応により有用物質を合成することを目的とした応用研究も進めた。

3. 研究の方法

(1) 溶媒和電子の時間分解過渡吸収実験

初めに、イオン液体中で過剰電子を生成する方法を検討した。これまでのイオン液体中での過剰電子の研究例は、米国ブルックヘブンのグループによる、電子加速器を用いた報告があるのみであった。しかし、電子加速器は限られた施設でしか使用できない。そこで、レーザー光イオン化により過剰電子を生成する方法を検討した。その結果、ヨウ素イオンをイオン液体に溶かし、そのヨウ素イオンの CTTS バンドを光励起すると、効率よく過剰電子を生成できることを見出したので、以降はこの方法を用いた。励起光源としては KrF エキシマーレーザーを用いた。また、溶媒和電子の反応等は、時間分解吸収分光法により測定した。この測定での時間分解能は 10 ナノ秒である。

(2) 光誘起電子移動反応実験

また、ピコ秒領域での光誘起電子移動反応速度を測定するために、チタン-サファイア-フェムト秒レーザーあるいはピコ秒半導体レーザーを励起光源として、単一光子計数法を用いた測定体系を組上げた。この装置により 30 ピコ秒の時間分解能で電子移動反応速度の測定を行なった。

(3) 電子励起ラジカル種の反応

光励起により生成したラジカル種をさらに電子励起させるダブルパルス実験の体系を組上げた。励起光源として、Nd-YAG ダブルパルスレーザーを用いた。

(4) 二酸化炭素を反応基質とした抗炎症剤の電解合成

これまでに得られたイオン液体中での溶媒和電子の特徴や電子移動反応の成果をもとに、イオン液体中で二酸化炭素を反応原料に用いて、抗炎症剤等の原料となるカルボン酸の電解還元合成を行なった。イオン液体には二酸化炭素がよく溶解するという特徴があり、またイオン液体自身が電解質の役割を行なうので、二酸化炭素の電解還元には理想的な反応系であるといえる。電極を設けた特殊な高圧反応容器を用いて、電解合成を行ない、生成物を NMR 等で分析した。

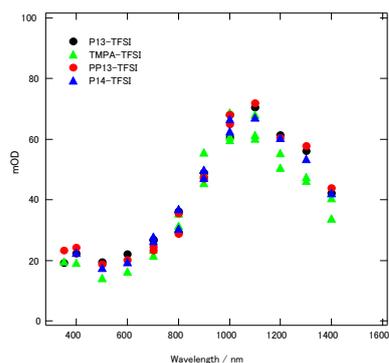
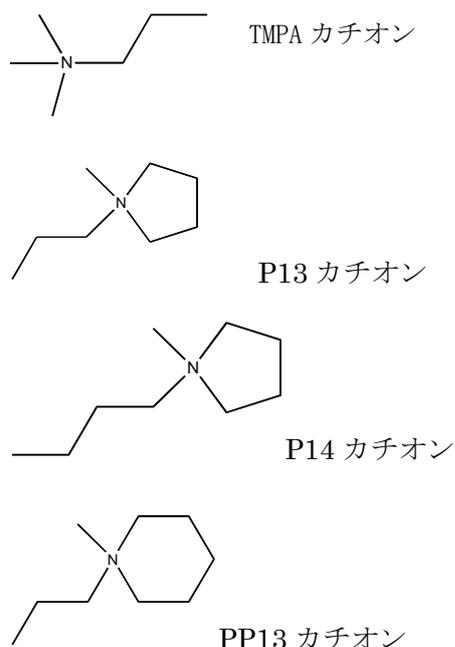
4. 研究成果

(1) 溶媒和電子の生成と反応ダイナミクス
イオン液体中でヨウ素イオンを光イオン化することにより、水中あるいは有機溶媒中と比較して効率よく電子を生成できることが分かった。



ここで、 e_{h}^- は運動エネルギー過剰の「ホットな電子」であり、「イオン液体の海」に飛び出した e_{h}^- は周囲のイオン液体との静電的互

作用などによりエネルギーを失い熱化して、最終的にはイオン液体が作るポテンシャルの井戸に補足されて溶媒和電子 e_s^- が形成されると考えられる。248nm エキシマーレーザーによる溶媒和電子生成の量子収率は、TMPA-TFSI 中で 0.34 であり、水中での収率 0.29 よりも高いことが分かった。溶媒和電子は、図 1 に示すように近赤外領域に幅広い吸収バンドがあった。使用したイオン液体のカチオンは、以下の示したような構造である。アニオンとしては主に TFSI アニオンを用いた。

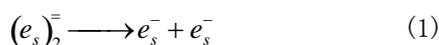


(図 1)

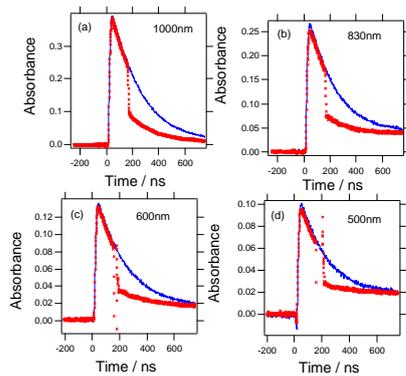
イオン液体中では溶媒和される前の電子つまり「ドライ電子」が、イミダゾリウムカチオンと非常に効率よく反応することを見いだした。イオン液体中で、イミダゾリウムカチオンがドライ電子などと効率よく反応するという実験事実は、イオン液体の様々なセンサーやデバイスへの応用などで考慮

しなければならぬ特徴と考えられる。また、イミダゾリウムカチオンの C2 位をメチル化すると、ドライ電子との反応性は低下することを見出した。

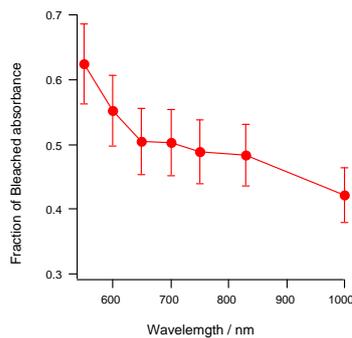
熔融塩中では 2 つの電子が一つのトラップサイトに補足された電子 2 量体が安定に存在することが知られている。熔融塩が作るイオン場により得られる静電引力が電子間のクーロン斥力を上回るために電子 2 量体は安定に存在できる。シミュレーションでも、その存在は予測されている。これらの事実から、イオン液体中でも電子 2 量体が存在する可能性がある。もし電子 2 量体が存在するならば、その光吸収バンドを励起することにより、電子がトラップサイトから飛び出して、以下の式のように 2 つの溶媒和電子を生成出来る可能性がある。



あるいは逆に、光励起により溶媒和電子 e_s^- の生成が観測されるならば、電子 2 量体が存在することの実験的事実となる。そこで、2 台のパルスレーザー（エキシマーレーザーと Nd-YAG）をシンクロナイズさせた体系を組んで、生成した溶媒和電子をさらに励起する実験を行った。得られた過渡吸収信号の例を図 2 に示した。予想に反して、溶媒和電子を 532nm あるいは 1064nm のパルスで励起すると励起パルス幅内で減衰する永続的なブリーチングが観測された。観測波長を最長 1400nm まで行ったが、ブリーチングのみが観測された。したがって、少なくとも本実験の時間分解能で観測される時間領域では、(1) 式に示したような反応は生じていないといえる。しかしながら、規格化したブリーチ量が観測波長に依存することが分かった (図 3)。本来、単一化学種（今の場合、溶媒和電子）のみがブリーチされるのであれば、規格化したそのブリーチ量は、波長に依存しないはずである。したがって、一つの可能性はこれまでに観測された溶媒和電子の吸収スペクトルは、溶媒和電子のみでなく、何か別の化学種による吸収が重なっている可能性があることが示唆された。あるいは、イオン液体が作るマイクロドメイン構の影響であることが考えられる。



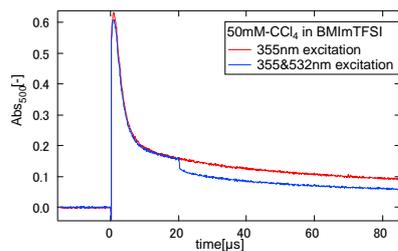
(図 2)



(図 3)

(2) 電子励起ラジカルの反応ダイナミクス

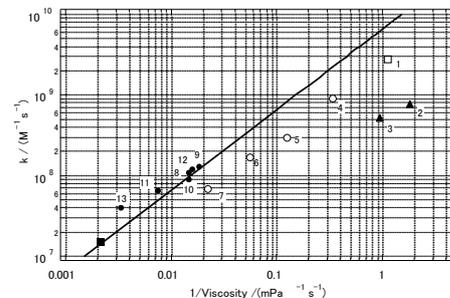
波長の異なる2つのレーザーパルスを用いて、ベンゾフェノンケチルラジカルの反応経路を制御することを試みた。電子励起状態にある励起ケチルラジカルは四塩化炭素と反応することを見出した。この反応を対象として、詳細な動力学解析を行い、分子性溶媒及びイオン液体中での励起ケチルラジカルの反応性の違いについて研究を進めた。Nd-YAG レーザーの3倍波(355nm)で、イオン液体 Bmim-TFSA に溶解したベンゾフェノンを励起して三重項状態経由で水素引き抜き反応を行い、ケチルラジカルを生成させた。このケチルラジカルを、532nm レーザーパルスにより励起すると、四塩化炭素と反応することを見出した(図4)。種々検討した結果、励起状態のケチルラジカルは、流体力学的な近似により計算される拡散係数よりも10倍程速く拡散することが分かった。



(図 4)

(3) イオン反応のダイナミクス

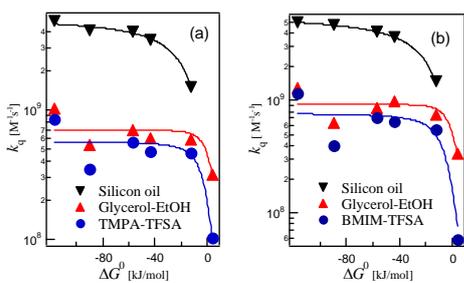
色素増感太陽電池では I^-/I_3^- がレドックスとして用いられている。渡邊正義らが報告している I^-/I_3^- 間の Grotthuss 型交換反応の可能性をより明らかにするため、「負イオン同士」の反応である $I_2^- + I_2^- \rightarrow I^- + I_3^-$ におよぼすイオン液体の影響について検討した。 $I_2^- + I_2^-$ の反応は溶媒の誘電率に敏感であり、水中では大きな比誘電率を反映して比較的速く反応が進行するが、誘電率がさほど大きくないアルコール中では I_2^- 同士は互いに接近できず、水中に比較して反応は遅い。種々のイオン液体中で測定した $I_2^- + I_2^-$ の速度定数は、意外にも、イオン液体の粘度から計算した「中性分子」の拡散律速反応速度とよく一致することが分かった。この結果より、イオン液体中では、イオン反応体間の電荷は効率よく遮閉されており、クーロン斥力による反発を受けずに容易に接近できることが示唆された。(図5)



(図 5)

(4) 光誘起電子移動反応

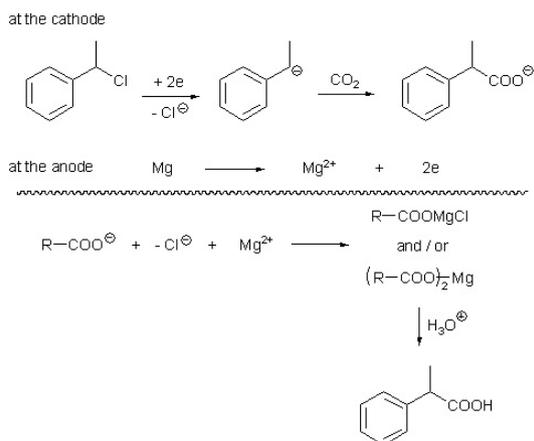
太陽電池等へのイオン液体を応用する場合、電子移動反応ダイナミクスの解明は極めて重要である。イオン液体中での電子移動反応の特徴を浮き彫りにするため、同様の反応を分子性溶媒(グリセリン-エタノール混合物)およびシリコンオイル中で行なった。比較するために、これらの溶媒の粘度は等しくなるように調整した。測定は、ピコ秒単一光子計数法を用い、ジシアノアントラセンの蛍光消光反応から電子移動速度を求めた。結果を図6に示した。イオン液体として TPA-TFSA(粘度 78mPa s)と Bmim-TFSA(粘度 54 mPa s)を用いた。イオン液体中での電子移動速度は、分子性溶媒と大きな違いはなかった。一方、シリコンオイル中での電子移動速度は、粘度が同じであるにもかかわらず、他の溶媒中での値よりも速かった。従って、シリコンオイルの構造を取り込んだイオン液体を合成できれば、イオン液体の欠点たる高い粘度という問題を解決できる可能性が示唆された。現在、側鎖にシリコンオイルの構造をもつイオン液体を合成中である。



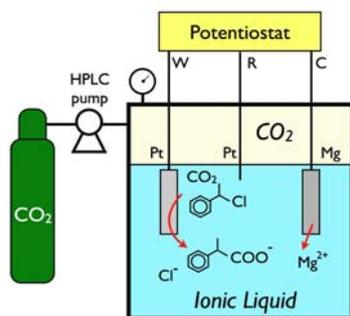
(図 6)

(5) 電解カルボキシル化反応

二酸化炭素を反応原料として用い、有用物質へ変換する電解反応を図 8 に示した高压反応器を用いて、イオン液体中で行った。反応としては、図 7 に示したクロロエチルベンゼンのカルボキシル化反応を種々のイオン液体中で行なった。二酸化炭素の圧力および反応液の温度を増大すると電流効率は高くなった。最大電流効率は 63% であった。イオン液体としては、DEME-TFSA を用いた場合が、高い収率および電流効率を得ることが分かった。同様の反応をイオン液体 TMPA-TFSA 中에서도行なったが、目的のカルボン酸は生成されなかった。



(図 7)



(図 8)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 20 件)

1. K. Takahashi, H. Tezuka, S. Kitamura, T. Satoh and R. Katoh, Reactions of Excited-Benzophenone Ketyl Radical in a Room Temperature Ionic Liquid, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(2010)1963-1970, 査読有
2. K. Takahashi, K. Suda, T. Seto, Y. Katsumura, R. Katoh, R. A. Crowell, J. F. Wishart, Photo-detraping of solvated electrons in an ionic liquid, *Rad. Phys. Chem.* 78(2009)1129-1132, 査読有
3. K. Takahashi, T. Sato, Y. Katsumura, J. Yang, T. Kondoh, Y. Yoshida and R. Katoh, Reactions of solvated electrons with imidazolium cations in ionic liquids. *Rad. Phys. Chem*, 77(2008), 1239-1243, 査読有
4. R. Katoh, Y. Yoshida, Y. Katsumura, and K. Takahashi, Electron Photodetachment from Iodide in Ionic Liquids through Charge-Transfer-to-Solvent (CTTS) Band Excitation, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007), 4770-4774, 査読有
5. K. Takahashi, S. Sakai, H. Tezuka, Y. Hiejima, Y. Katsumura, M. Watanabe, Reaction between Diiodide Anion Radicals in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 111(2007), 4807-4811, 査読有

[学会発表] (計 28 件)

1. Kenji Takahashi, Reaction dynamics of radicals and solvated electrons at excited state studied by two-color dual-pulse laser flash photolysis in ionic liquids, 239th American Chemical Society National Meeting, 2010 年 3 月 25 日, Moscone, San Francisco, CA, USA

[図書] (計 3 件)

1. 高橋憲司, 佐藤敏文, シーエムシー出版, 「イオン液体 III -ナノ・バイオサイエンスへの挑戦-」 2010 年 (担当: 18 章イオン液体を用いた糖質化学の新展開, p.148-155)
2. H. Sato, M. Hayashi, T. Sato, T. Kakuchi, H. Kaga, K. Takahashi, American Chemical Society, "Ionic Liquid Applications: Pharmaceuticals, Therapeutics, and Biotechnology, 2010 年, 243 頁 (担当 Chapter 12. Formation of Anhydrosugars from Polysaccharides in Ionic Liquids by Microwave Irradiation, pp145-154)
3. K. Takahashi, J.F. Wishart, "Charged Particle and Photon Interactions with

Matter. Recent Advances, Applications, and Interfaces.” Taylor & Francis/CRC Press, 2010年, 1012頁(担当 Chapter 12. Radiation chemistry and photochemistry of ionic liquids, pp265-284)

[産業財産権]

○出願状況(計1件)

名称: イオン液体中での無水糖の製造

発明者: 高橋憲司, 佐藤宏衣, 林桃子

権利者: 金沢大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2007/075060

出願年月日: 2007年12月27日

国内外の別: 国外

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 憲司 (TAKAHASHI KENJI)

金沢大学・自然システム学系・准教授

研究者番号: 00216714

(2) 連携研究者

佐藤 敏文 (SATO TOSHIFUMI)

北海道大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 80291235

(H20→H21: 研究分担者)

比江嶋 祐介 (HIEJIMA YUSUKE)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号: 10415789

(H18→H19: 研究分担者)

吉田 陽一 (YOSHIDA YOICHI)

大阪大学・産業科学研究科・教授

研究者番号: 50210729

(H18→H19: 研究分担者)