

研究種目：特定領域研究

研究期間：2005～2009

課題番号：17073003

研究課題名（和文）イオン液体の高速動力学と階層的秩序の解明

研究課題名（英文）Examination of fast dynamics and hierarchical order in ionic liquids

研究代表者

岩田 耕一 (IWATA KOICHI)

学習院大学理学部・教授

研究者番号：90232678

研究成果の概要（和文）：「イオン液体」は、塩であるにもかかわらず室温で液体である。大多数のイオン液体は大気中に蒸発しないため、環境への負荷が小さい溶媒として利用されている。本研究では、時間分解分光測定によってイオン液体中で進行する超高速現象を測定し、イオン液体内部の分子レベルでの環境と巨視的物性との相関について調べた。イオン液体中での存在が推定されている「局所構造」がイオン液体の物性とそこで進行する化学反応に大きな影響を与え得ると結論した。

研究成果の概要（英文）：Ionic liquids take a liquid form at room temperature although they are salts. They are used as solvents “green” to the environments, because most of them show a negligible vapor pressure. We have studied the correlation between the molecular scale solvation environments in ionic liquids and their macroscopic properties, by observing ultrafast events that proceed in the ionic liquids. It is possible that “local structure”, whose presence is presumed in the ionic liquids, affects the macroscopic properties and chemical reactions in the ionic liquids to a large extent.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成17年度	12,900,000	0	12,900,000
平成18年度	12,900,000	0	12,900,000
平成19年度	12,900,000	0	12,900,000
平成20年度	64,500,000	0	64,500,000
平成21年度	12,900,000	0	12,900,000
総計	116,100,000	0	116,100,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：イオン液体、階層構造、局所構造、時間分解分光法、粘度、熱拡散定数、溶媒和電子

1. 研究開始当初の背景

本課題の研究開始時において、イオン液体に関する物理化学の立場からの研究は緒についたばかりであった。その状況の中で、「イ

オン液体には「局所構造」が存在するのではないか」という作業仮説が注目されていた。局所構造の存在を確定させる実験は報告されていなかったが、その存在を示唆するいく

つかの実験および計算の結果が得られていた。研究代表者を含む物理化学の研究者たちは、局所構造が存在した場合、それがイオン液体の性質、特に巨視的物性に大きな影響を与えるであろうという問題意識を持っていた。

イオン液体の基礎的性質を解明するためには、超高速分光法を用いて局所構造とその時間変化を分子レベルで解明することが不可欠であった。ピコ秒やフェムト秒の時間分解測定を行う超高速時間分解分光法は、通常の溶液の研究において大きな成果を挙げている。イオン液体を分子の観点から研究する場合にも、超高速時間分解分光法が有力な研究手段であることは自明であった。しかし、イオン液体に対する超高速時間分解分光法の適用例は、研究代表者の知る限り国内外とも極めて限られた範囲に留まっていた。研究代表者らは、本課題の研究開始時に世界で最高の性能をもつフェムト秒時間分解近赤外分光計やピコ秒時間分解ラマン分光計などを開発した経験と実績を有していた。

2. 研究の目的

イオン液体が示す巨視的な諸性質が何に起因するかを分子レベルで説明できれば、イオン液体の設計の際に参照すべき指針を得ることができる。本研究では、イオン液体の微視的な構造と動力学的解明を通じて、イオン液体のもつ多彩な物性の起源を探ることを目的とした。

本研究ではイオン液体内の超高速動力学的に注目した。ピコ秒からフェムト秒の時間領域で起こる溶液中の動的過程は、溶液自身の物性の発現やその中で進行する化学反応に本質的な影響を与える。本研究では、複数の超高速分光法を駆使することによってイオン液体中で進行する現象を観察し、イオン液体の微視的な構造と動力学的を明らかにすることで、上記の研究目的を達成することをめざした。

3. 研究の方法

本研究では、イオン液体の超高速動力学的を観測するための手段として、時間分解分光法を用いた。特に、ピコ秒時間分解ラマン分光法、ピコ秒時間分解けい光分光法、フェムト秒時間分解近赤外分光法によって、イオン液体中における分子の振動緩和、回転緩和、*cis-trans* 異性化反応、電荷移動反応、電子の溶媒和などの現象の進行をフェムト秒からナノ秒までの時間領域で測定した。これらの実験に用いた時間分解分光計は、すべて研究代表者らが自ら製作したものである。

イオン液体中での電子の溶媒和過程の研究では、本補助金によって Ye Manping 博士（学習院大学科研費共同研究員）との共同研

究を行った。

分光測定に用いたイオン液体の多くは、特定領域研究「イオン液体の科学」を通じて供給を受けた標準試料であった。

4. 研究成果

(1) イオン液体の微視的構造と巨視的物性（その1）分子間・イオン間エネルギー移動と熱拡散

イオン液体の構造と物性を考える際に、数分子（イオン）程度の「微視的」な大きさでの構造と、アボガドロ数程度のイオンが集合したときの「巨視的」物性とが相関するか否かは重要な論点となる。われわれは、イオン液体中で起こるエネルギー移動の過程を複数の異なる実験手法で観測することによって、イオン液体の微視的構造と巨視的物性の相関の有無を調べ、この結果をもとにしてイオン液体の構造について議論した。

イオン液体中に溶解した *trans*-スチルベン分子を光励起して、最低励起 1 重項(S_1)状態の *trans*-スチルベンを生成した。この S_1 *trans*-スチルベンが冷却する過程をピコ秒時間分解ラマン分光法で観察した。通常分子性液体では、 S_1 *trans*-スチルベンの振動冷却速度と溶液バルクの熱拡散定数の間には相関が見られた。しかし、ピコ秒時間分解ラマン分光測定の結果は、イオン液体中では両者の相関が失われていることを示していた。この実験結果は、イオン液体中に局所構造が存在し、局所構造の境界面でのエネルギー移動速度が局所構造内でのエネルギー移動速度よりも遅いと考えるとよく説明できる(図 1)。

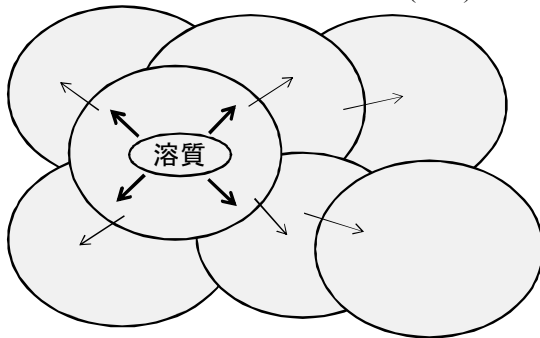


図 1 局所構造があるイオン液体中におけるエネルギー移動過程の概念図。

(2) イオン液体の微視的構造と巨視的物性（その2）回転緩和と粘度

溶液中の溶質分子は、溶媒と相互作用しながら回転運動する。そのため、回転緩和時間は溶液中での溶媒和環境を表すよい指標となる。通常分子溶液では、溶質分子の回転緩和時間と溶媒の粘度の間にしばしば比例関係が成立する。われわれは、ピコ秒時間分解けい光分光法を用いて、芳香族分子である

2-アミノキノリンの回転緩和過程をイオン液体中で測定した。得られた回転緩和時間を溶媒の粘度と比較することで、イオン液体の微視的な溶媒環境と巨視的物性の関係、さらには局所構造が物性に及ぼす効果について考察した。

試料である 2-アミノキノリンを 11 種類のイオン液体中および参照用の分子液体中に溶解し、266 nm のパルス光を照射してピコ秒時間分解けい光スペクトルを測定した。イオン液体であるか分子性液体であるかを問わず、芳香族溶媒においては長波長側に伸びた幅の広い吸収帯が観測された。2-アミノキノリンは励起状態において芳香族の溶媒分子（イオン）と π - π 相互作用による会合体を形成していることが分かった。

ピコ秒時間分解スペクトルの偏光測定によって得た回転緩和時間を粘度に対してプロットすると、非芳香族液体中では両者がほぼ相関するが、芳香族イオン液体中では両者の相関が失われた（図 2）。芳香族イオン液体には比較的強固な構造があり、芳香環をもつ 2-アミノキノリンがそれらの溶媒と会合するために、2-アミノキノリンの回転緩和時間が顕著に増大すると推論した。

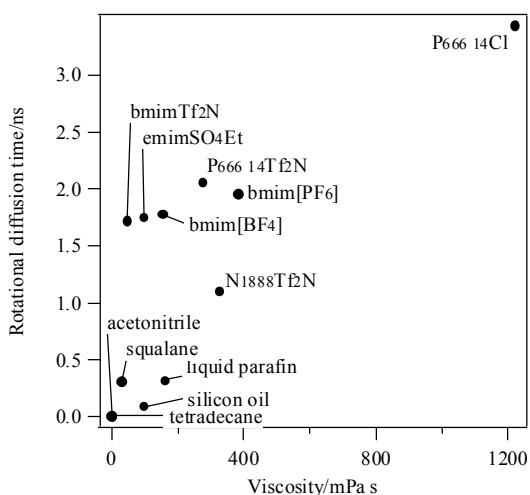


図 2 2-アミノキノリンの回転緩和時間の溶媒の粘度に対する依存性。

(3) イオン液体の微視的構造と巨視的物性 (その 3) スチルベンの *trans-cis* 異性化反応速度と粘度

溶液中における化学反応の速度は、微視的な溶媒環境を鋭敏に反映する場合がある。*trans*-スチルベンの *trans-cis* 光異性化反応の速度は、溶媒の粘度とよい相関を示しつつ 30 ps から 100 ps 以上まで変化することがよく知られている。しかし、イオン液体である *bmim*[*PF*₆]中での *trans*-スチルベンの *trans-cis* 光異性化反応の速度は反応速度の粘度依存性から予想される値から大きく乖離していることが既に報告されていた。研究代表者ら

は、10 種類のイオン液体中においてピコ秒時間分解けい光分光法による測定を行って、*trans-cis* 光異性化反応速度で表される微視的溶媒環境と粘度で表される巨視的物性がイオン液体中で相関するのかどうかを調べ、イオン液体の局所構造について議論した。

イオン液体中に溶解した *trans*-スチルベンに 266 nm のパルス光を照射し、生成した *trans* 体の最低励起 1 重項 (*S*₁) 状態が *cis* 体への異性化反応によって失活する過程をピコ秒時間分解けい光分光法で測定した。結果を図 3 に示す。図の縦軸に示した異性化反応の速度定数を算出する際には、けい光による放射失活の寄与は除いてある。図には、既に報告されたアルカン（炭素数 5 から 16）中およびアルコール（炭素数 1 から 10）中における異性化反応速度と粘度の関係も合わせて示してある。

図 3 から、イミダゾリウムカチオンを有する芳香族イオン液体中で測定された反応速度は、アルカン中やアルコール中のような明瞭な粘度依存性を示さないことがわかる。この結果は、これらのイオン液体が比較的強固な局所構造を持つために、巨視的な粘度がスチルベン周囲の微視的環境を反映していないことを強く示唆している。一方、非芳香族カチオンを有するイオン液体には、分子性液体における反応速度と粘度の関係を外挿することで測定結果を説明できるものが 2 種類あった。イオン液体の局所構造とその物性への影響が、芳香族イオン液体と非芳香族イオン液体では異なることを示すこともできた。

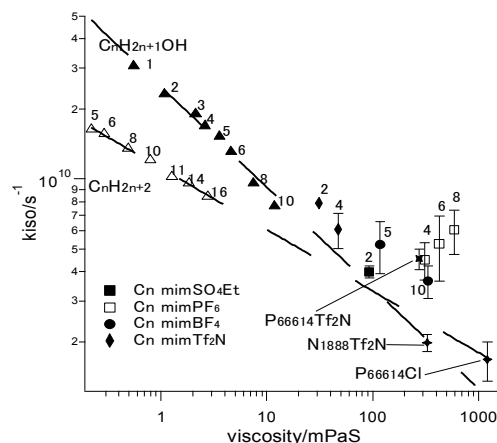


図 3 イオン液体中で測定した *trans*-スチルベンの *trans-cis* 光異性化反応速度の粘度依存性。アルカン中およびアルコール中における結果（既報）も併せて示した。

(4) イオン液体の微視的構造と化学反応 (その 1) ビアントリルの分子内電荷移動反応

9,9'-ビアントリルは、光励起によって電荷移動反応を起こす代表的分子である。反応の前後で分子内の電子分布が大きく変化する

電荷移動反応は、溶液中における溶媒と環境の影響を強く受ける。われわれは、本研究開始以前に、通常の分子液体中におけるピアントリルの電荷移動反応をフェムト秒時間分解近赤外分光法によって観察し、その反応機構を議論していた。

本研究課題では、7種類のイオン液体中でピアントリルに波長 393 nm のパルス光を照射し、その後起こる化学反応をフェムト秒時間分解近赤外分光計で記録した。bmimTf₂N 中での結果 (図 4) を見ると、LE (孤立励起) 状態 (1020 nm の吸収帯) から CT (電荷移動) 状態 (幅広い吸収帯) へとピアントリルの励起状態が変化の様子が分かる。スペクトル変化から抽出した LE 状態の減衰曲線から、イオン液体中での電荷移動には 0.6 から 0.9 ps で進行する速い反応と 10 から 600 ps で進行する遅い反応の 2 種類があることが分かった。この結果は、全てのピアントリル分子の溶媒和環境が同一ではないことを意味する。イオン液体中に存在する局所構造が、この化学反応が進行する数百ピコ秒の時間スケールでは安定であることが強く示唆された。

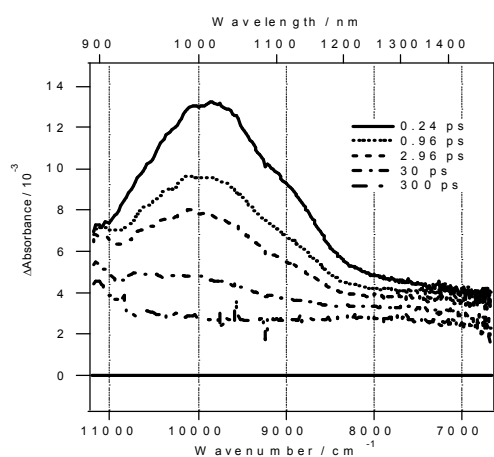


図 4 BmimTf₂N 中で光励起された BA の時間分解近赤外スペクトル

(5) イオン液体の微視的構造と化学反応 (その 2) 電子の溶媒和

液体の中に電子のみが溶媒和して安定化している「溶媒和電子」は、周囲の環境とその揺らぎを鋭敏に反映するよいプローブである。電子が生成してから準安定な溶媒和状態に至るまでの過程は、液体のさまざまな特性に左右される。水やアルコール中での溶媒和電子が示す動力学は、フェムト秒の時間分解吸収分光によってよく調べられている。イオン液体中で生成した溶媒和電子のナノ秒以降の挙動についても、既に報告されている。われわれは、フェムト秒時間分解近赤外分光法を用いて、イオン液体中で電子の溶媒和過程がどのように進行するかを調べ、イオン液体の構造とその時間変化について議論した。

非芳香族系のイオン液体である TMPI Tf₂N に 240 nm の光パルス (時間幅 35 fs) を照射することで電子を生成させた。この電子の溶媒和過程をフェムト秒時間分解近赤外分光法で記録した。得られた時間分解近赤外スペクトルを図 5 に示す。この時間分解スペクトルでは、吸収極大が励起後 160 fs における 1140 nm から 1 ns の 1080 nm まで変化している。これに対して、水中では溶媒和に伴って 1300 nm よりも長波長の近赤外領域から 750 nm の可視領域まで吸収帯が移動する。イオン液体中での溶媒和による電子のエネルギー安定化は、水中に比べて著しく小さいといえる。また、水中では溶媒和が電子の生成後 2 ps までにはほぼ完成するが、イオン液体中では溶媒和の完成までナノ秒を要する。

通常分子性液体では、新たに生成した電子の周囲の溶媒が再配向することで溶媒和電子が安定化する。これに対して、イオン液体はもともと多数のイオン (単極子) から構成されており、溶媒の間の相互作用が大きい。したがって、新たに生成した電子のクーロン場の影響は相対的に小さくなる。このため、溶媒和による電子のエネルギー安定化が小さくなると考えた。フェムト秒からナノ秒にまで至る溶媒和過程は、イオン液体の構造が長い時間をかけて複雑に変化することを意味するのであろう。

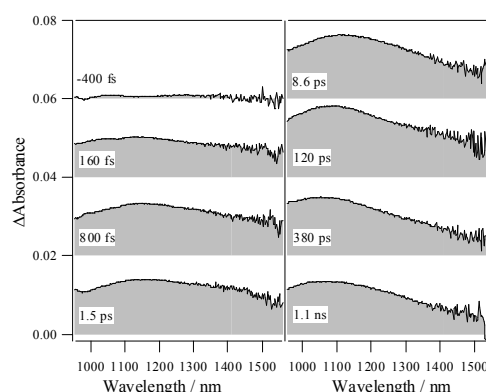


図 5 TMPI Tf₂N 中での電子の溶媒和過程を記録したフェムト秒時間分解近赤外スペクトル。励起波長は 240 nm。

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 11 件)

- ① N. Asami, T. Takaya, S. Yabumoto, S. Shigeto, H. Hamaguchi, and K. Iwata, "Two different charge transfer states of photoexcited 9,9'-bianthryl in polar and nonpolar solvents characterized by nanosecond time-resolved near-IR

- spectroscopy in the 4500 - 10500 cm^{-1} region”, J. Phys. Chem. A **114**(22) (2010) 6351-6355, 査読有.
- ② S. Kunsági-Máté and K. Iwata, “Effect of cluster formation of solvent molecules on the preferential solvation of anthracene in binary alcoholic solutions”, Chem. Phys. Lett., **473** (4-6) (2009), 284-287, 査読有.
- ③ M. Banno, K. Iwata, and H. Hamaguchi, “Intermolecular interaction between $\text{W}(\text{CO})_6$ and alkane molecules probed by ultrafast vibrational energy relaxation: anomalously strong interaction between $\text{W}(\text{CO})_6$ and decane”, J. Phys. Chem. A, **113**(6) (2009) 1007-1011, 査読有.
- ④ T. Takaya, H. Hamaguchi, and K. Iwata, “Femtosecond Time-Resolved Absorption Anisotropy Spectroscopy on 9,9'-Bianthryl: Detection of Partial Intramolecular Charge Transfer in Polar and Nonpolar Solvents” J. Chem. Phys., **130**(1) (2009) 014501-1-014501-9, 査読有.
- ⑤ K. Iwata, “I Ultrafast bimolecular radical reaction between S_1 *p*-terphenyl and carbon tetrachloride. Mode-specific acceleration of vibrational dephasing in reactant molecule”, J. Raman. Spectrosc. **39**(11) (2008) 1512-1517, 査読有.
- ⑥ K. Iwata, K. Yoshida, Y. Takada, and H. Hamaguchi “Vibrational Cooling Process of S_1 *trans*-stilbene in Ionic Liquids Observed with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy” Chem. Lett. **36**(4) (2007) 504-505, 査読有.
- ⑦ K. Iwata, M. Kakita, and H. Hamaguchi “Picosecond time-resolved fluorescence study on solute-solvent interaction of 2-Aminoquinoline in room-temperature ionic liquids: π - π aromatic complex formation and unusually slow rotational diffusion” J. Phys. Chem. B **111**(18) (2007) 4914-4919, 査読有.
- ⑧ M. Banno, K. Iwata and H. Hamaguchi “Intra- and inter-molecular vibrational energy transfer in tungsten carbonyl complexes $\text{W}(\text{CO})_5(\text{X})$ ($\text{X}=\text{CO}$, CS , CH_3CN , and CD_3CN)” J. Chem. Phys. **126** (20) (2007) 204501-1-204501-9, 査読有.
- ⑨ K. Iwata, H. Okajima, S. Saha and H. Hamaguchi “Local structure formation in alkyl-imidazolium based ionic liquids as revealed by linear and non-linear Raman spectroscopy” Acc. Chem. Res. **40**(11) (2007) 1174-1181, 査読有.
- ⑩ T. Takaya, S. Saha, H. Hamaguchi, M. Sarkar, A. Samanta, K. Iwata “Charge Resonance Character in Charge Transfer State of Bianthryls: Effect of Symmetry Breaking on Time-Resolved Near-IR Absorption Spectra” J. Phys. Chem. A (letter) **110**(13) (2006) 4291-4295, 査読有.
- ⑪ Motohiro Banno, Shin Sato, Koichi Iwata, and Hiro-o Hamaguchi “Solvent-dependent intra- and intermolecular vibrational energy transfer of $\text{W}(\text{CO})_6$ probed with sub-picosecond time-resolved infrared spectroscopy” Chem. Phys. Lett. **412**(4-6) (2005) 464-169, 査読有.
- [学会発表] (計 15 件)
- ① Koichi Iwata, “New Attempts with Raman Spectroscopy for Examining Macromolecules and Lipid Bilayer Membranes”, XXIIth International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2010), (Boston, MA, USA, August 9, 2010) (Invited).
- ② Koichi Iwata, “How Electron Relaxes in Micellar Solution, Ionic Liquid, and TiO_2 Photocatalyst: Femtosecond Time-resolved Near-infrared Study”, Advanced Spectroscopy and Imaging in Molecular Science (Hsinchu, Taiwan, July 13, 2010) (Invited).
- ③ Koichi Iwata, “Loose electrons in micellar solution and TiO_2 photocatalysts examined with femtosecond time-resolved near-IR spectroscopy”, The Second Asian Spectroscopy Conference (ASC09) (Seoul, Korea, November 30-December 2, 2009) (Invited).
- ④ Koichi Iwata, “Loss of correlation between microscopic solvation environments and macroscopic properties: Partially ordered structure in ionic liquids”, 5th International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (ICAVS-5) (Melbourne, Australia, July 16, 2009) (Invited).
- ⑤ Koichi Iwata, “Disagreement between Microscopic Solvation Environments and Macroscopic Properties in Ionic Liquids”, 3rd Congress on Ionic Liquids (COIL-3) (Cairns, Australia, May 31-June 4, 2009).
- ⑥ Koichi Iwata, “Microscopic Solvation Environments and Macroscopic Properties: Loss of Correlation in Ionic Liquid”, COIL-3 Pre-Symposium “Science of Ionic Liquids”, (Cairns, Australia, May 29-30, 2009).
- ⑦ Koichi Iwata, “Layers of intermolecular interaction specified with picosecond time-resolved Raman spectroscopy”, 80 Years

- of Raman Effect, "Reflection and the Future" (Bangalore, India, December 8-10, 2008) (Invited).
- ⑧ Koichi Iwata, "Using Ultrafast Time-resolved Near IR Spectroscopy to Probe Photocatalytic Reactions on TiO₂", 35th FACSS (Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies) (Reno, Nevada, USA, September 28- October 2, 2008) (Invited).
- ⑨ Koichi Iwata, "International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids in Kanazawa", International Symposium on Structure and Reaction Dynamics of Ionic Liquids in Kanazawa (Kanazawa, Japan, September 2-3, 2008) (Invited).
- ⑩ Koichi Iwata, K. Yoshida, and H. Hamaguchi, "Photoinduced bimolecular radical reaction between *p*-terphenyl and carbon tetrachloride studied by picosecond time-resolved Raman spectroscopy – mode-selective acceleration of vibrational dephasing", 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2008) (London, UK, August 17-22, 2008) (Invited).
- ⑪ Koichi Iwata, "Photochemical and Photophysical Processes in Room-temperature Ionic Liquids Studied by Ultrafast Time-resolved Spectroscopy" Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP2008) (Pune, India, January 7-11, 2008) (Invited).
- ⑫ Koichi Iwata, "Picosecond Time-resolved Raman and Fluorescence Studies of Ionic Liquids: Disagreement between Macroscopic and Microscopic Properties" 2nd International Congress on Ionic Liquids (COIL-2) (Yokohama, Japan, August 5-10, 2007).
- ⑬ Koichi Iwata, "Chemical reactions in ionic liquids studied by picosecond time-resolved Raman spectroscopy and femtosecond time-resolved near-infrared spectroscopy" Structure and Dynamics of Ionic Liquids, (Kazusa, Japan, August 2-4, 2007).
- ⑭ Koichi Iwata, "Fast dynamics in ionic liquids probed with time-resolved spectroscopy: Raman, fluorescence, and near-infrared" The First Asian Spectroscopy Conference (ASC '07) (Bangalore, India, January 28-February 2, 2007) (Invited).
- ⑮ Koichi Iwata, Yuta Takada, Kyousuke Yoshida and Hiro-o Hamaguchi "Vibrational Dynamics in Ionic Liquids Observed with Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy" 20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS2006)

(Yokohama, Japan, August 20-25, 2006) (Invited).

〔図書〕 (計 1 件)

- ① 岩田耕一, 第 5 版 実験化学講座 9『物質の構造 I 分光上』第 8. 2. 1 節 ラマン散乱の測定装置” pp.506-513, 第 8. 2. 2 節 測定上の注意” pp.513-526, 第 8. 3. 4 節 時間分解ラマン” pp.560-567, 丸善 (2005).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~20040130/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩田 耕一 (IWATA KOICHI)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号 : 90232678

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし