

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年5月27日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2011~2013

課題番号：23350006

研究課題名 (和文)

イオン液体の構造・揺らぎの不均一性がもたらす超高速化学反応の特異性の解明

研究課題名 (英文)

Study on the specialty of the ultrafast chemical reaction driven by the heterogeneity of structure and dynamics of ionic liquids

研究代表者

木村 佳文 (KIMURA, Yoshifumi)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：60221925

交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 15,700,000 円、(間接経費) 4,710,000 円

研究成果の概要 (和文)：イオン液体中での光励起分子内プロトン移動反応が励起波長に依存して変化する現象の物理化学的なメカニズムの解明を、超高速時間分解蛍光測定ならびに溶媒構造を取り入れた電子状態計算により取り組んだ。その結果、イオン液体のカチオンの持つアルキル鎖の長さに依存して、イオン液体の溶媒和に不均一性が生じ、選択的光励起により異なった溶媒和状態の分子を反応させることが可能であり、その結果反応選択性が生じることを明らかにした。

研究成果の概要 (英文)：We have investigated the mechanism of the excitation wavelength dependence of the photo-induced excited state intramolecular proton transfer reaction in ionic liquids, by using the ultrafast time-resolved fluorescence spectroscopy and the theoretical calculation on the electronic state including the solvation structure. We have revealed that the solvation heterogeneity induced by the alkyl-carbon of a cation molecule of ionic liquids enables the selective excitation of differently solvated molecules by the different excitation wavelength, which results in the selectivity of the chemical reaction by the excitation wavelength.

研究分野：溶液反応物理化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：励起分子素過程・イオン液体・プロトン移動・励起波長依存性・不均一構造・RISM-SCF・超高速時間分解蛍光測定

## 1. 研究開始当初の背景

イオンから構成されているにも関わらず液体状態で存在するイオン液体は、溶液科学に一大革新をもたらした。電気化学をはじめとし、有機合成化学や生体応用化学、潤滑材など様々な分野での応用的な展開が検討されているが、物理化学的研究の対象としても非常に興味深い。一般に、イオン液体を構成するカチオンには電荷を帯びた極性の部分と無極性の部分が混在する。一方アニオンとしてよく用いられる  $\text{PF}_6^-$  や  $\text{BF}_4^-$  は比較的小さいサイズが小さく、電荷が局在化している。これらの正負電荷のクーロン相互作用と構造の自由度をもつ非極性部分の混在が、特徴的な構造・不均一性を生み出しており、その性質に大きな影響を与えている可能性が研究の初期の段階から指摘されてきた。現在、分

子動力学計算やX線構造解析など様々な観点からその詳細が解明されつつあり、多くの研究者によって精力的に研究が進められている。

このような構造の不均一性はイオン液体中の分子の溶媒和環境にも反映されるはずである。研究代表者は、イオン液体中でジメチル-p-ニトロアニリンの共鳴ラマンを測定し、 $\text{NO}_2$  伸縮振動の振動数が励起波長によって変化するのを発見した。このことは、吸収スペクトルが溶媒和の不均一効果で広がっており、異なる励起波長で異なる溶媒和状態の分子を選択的に励起可能であることを示す。

## 2. 研究の目的

では構造の不均一性が実際の化学反応

プロセスにどのような効果をもたらすのであろうか？言うまでもなく溶媒と環境の違いによって化学反応の収率や選択性は大きく変化する。特に電荷移動やプロトン移動などの超高速反応素過程において溶媒およびダイナミクスの果たす役割は大きい。イオン液体中での不均一な局所構造の中に溶存する溶質分子を、その構造が緩和する前に選択的に反応させることができれば、化学反応の収率や選択性を制御することができるはずである。この可能性は多くの研究者に興味をもたれ、これまでも波長選択性を見いだしたという報告例はあるが、多くはイオン液体の不純物効果によるものであり、実験的な検証はほとんど進んでいなかった

その中で、研究代表者は、光励起プロトン移動反応の反応収率が励起波長によって変化する現象を世界に先駆けて発見した。ジエチルヒドロキシフラボン(DEAHF)は基底状態においては Normal 体で存在するが、電子励起状態で Normal 体(N\*)から Tautomer 体(T\*)へプロトン移動を行う。定常蛍光測定の結果から、イオン液体中では励起波長によりプロトン移動の効率が大きく変化することが明らかとなった(図1)。

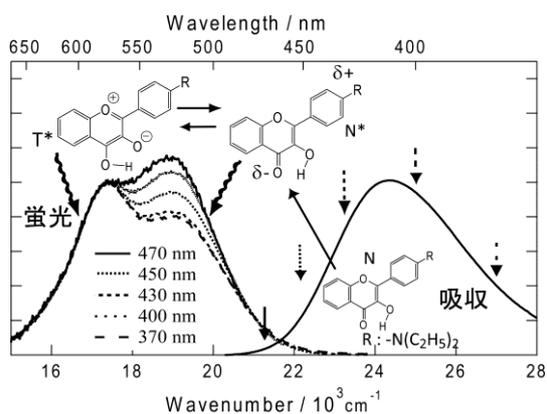


図1 DEAHFの定常蛍光スペクトルの励起波長依存性

本研究ではこの発見を足掛かりにして、励起波長による反応制御を可能とするイオン液体に特有の時・空間における不均一性の詳細を実験的・理論的に解明することを目的とした。具体的には主に以下の二項目にわたって研究を進めた。

- ①DEAHF および類縁化合物の超高速時間分解蛍光測定により、溶媒とダイナミクスおよび分子内プロトン移動速度の励起波長依存性を評価する。
- ②イオン液体の時・空間における不均一性を記述するための新しい理論的な枠組みの構築を目指し、反応速度に対する溶媒和の緩和効果の理論的解明を行う。

### 3. 研究の方法

- (1)超高速時間分解蛍光測定によるプロトン

移動ダイナミクスと溶媒とダイナミクスの測定

- ①励起波長可変超高速時間分解蛍光測定システムの構築

既存の光カーゲート法超高速時間分解蛍光測定システムに光パラメトリック増幅システムを組み込み、原理的には 300nm から 600nm をカバーするような広範囲の波長で光励起可能な時間分解蛍光測定システムを立ち上げた。

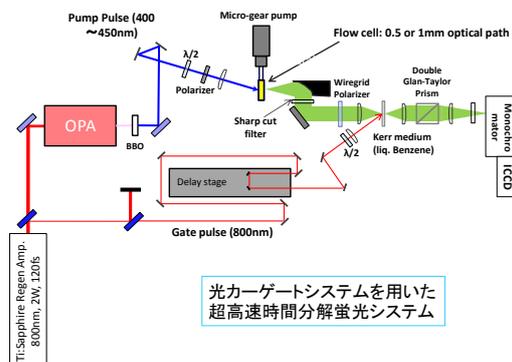


図2 励起波長可変超高速光カーゲート蛍光検出システム

構築した励起波長可変超高速時間分解蛍光測定システムを用いて、アルキル鎖長の長さの異なる種々のイミダゾリウム系のイオン液体、およびホスホニウム系のイオン液体中で DEAHF の光励起緩和過程の測定をおこなった。励起波長としては 370nm, 400 nm, 430 nm, 450 nm の 4 種類を選び、200ps までの時間分解蛍光測定をおこなった。

- ②種々のイオン液体中での類似化合物の溶媒とダイナミクスの評価と類似反応系の探索

DEAHF の類縁化合物であり、プロトン移動を行わないメトキシフラボノール (DEAMF) を用いて、時間分解蛍光測定を行い、溶媒とダイナミクスの励起波長依存性を評価した。また、他の反応系として光解離反応をおこなうジフェニルジスルフィド化合物をつかかって、光解離後のスペクトル変化から溶媒とダイナミクスの評価をすすめた。さらに種々のイオン液体中での分子ダイナミクスの評価を過渡回折格子レーザー分光法などをつかかって行うとともに、ラマン分光法を活用してイオン液体中における溶媒和のパラメーターの評価も進めた。

- ③イオン液体の不均一性に由来する特異な反応系の探索

アルキル鎖長の長いホスホニウムカチオンにおいて不均一場の寄与が大きいことが、①②の実験によって明らかになってきたので、アルキル鎖長の長いホスホニウムカチオンに対して、種々のアニオンを組み合わせることにより、不均一場を利用した特徴的な反応系を作ることが出来ないかどうか検討を

進めた。

(2)RISM-SCF-SEDD 法による溶媒和の緩和効果の評価と反応ポテンシャル曲面の評価

①DEAHF のモデル反応系における励起状態プロトン移動反応の自由エネルギー面の評価

溶媒を[BMIIm]PF<sub>6</sub>とし、反応系をジメチルヒドロキシフラボン (DMAHF) として、RISM-SCF-SEDD 法を用いて、プロトン移動過程におけるエネルギー曲面を電子励起状態および電子基底状態のそれぞれについて評価を行った。その際、アルキル鎖長の揺らぎの効果を組み込み、flexible な分子モデルを組んで計算を進めた。

②RISM-SCF-SEDD 法の適用範囲の拡張とイオン液体の不均一性の評価の試み

イオン液体自身が興味深い電子状態を示すような系に RISM-SCF-SEDD 法を適用し、イオン液体のもつ不均一な構造と構成するイオンの電子状態変化を評価した。また不均一性をパラメーターとして導入するいくつかの手法を試みた。

#### 4. 研究成果

(1)定常蛍光測定からみた光励起分子内プロトン移動反応の励起波長依存性

図3に励起波長 400 nm で種々のイオン液体中で DEAHF の蛍光を測定し Normal 体と Tautomer 体の蛍光強度の比  $R(\lambda_{ex}) (=T^*/N^*)$  をイオン液体のカチオンのアルキル炭素数に対してプロットした結果を示す。反応の収率 ( $T^*$ の生成の割合)は、イオン液体の無極性部位 (アルキル炭素数)が増えると増大することが明らかである。

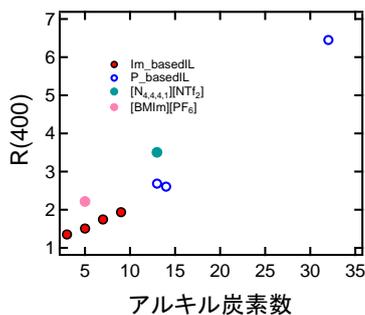


図3 種々のイオン液体中での反応収率

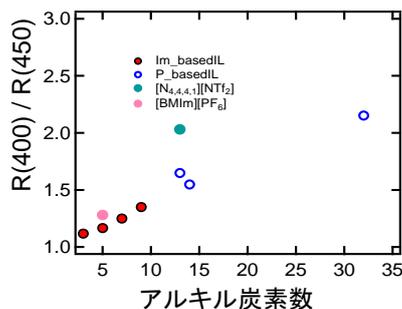


図4 反応収率の励起波長依存性

図4は反応収率の励起波長依存性をプロットしたものであるが、アルキル炭素数と非常に良い相関を示している。すなわち、励起波長を長波長側にするにはアルキル鎖長を短くすることと同様の効果をもたらすことが分かった。

(2)時間分解蛍光測定による光励起分子内プロトン移動反応の励起波長依存性

異なる励起波長での時間分解蛍光スペクトルを測定した一例を図に示す。

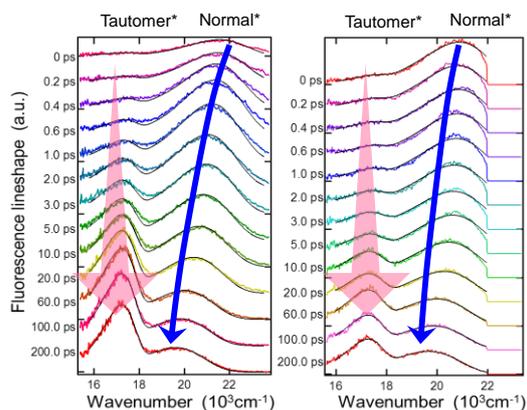


図5 [P<sub>2228</sub>][NTf<sub>2</sub>]での時間分解蛍光スペクトル。左が400nm励起、右が430nm励起。

図5に示されるように、励起直後に Normal 体の蛍光が立ち上がり、その後 Normal 体の蛍光が長波長側にシフトしながら強度が下がり、長波長側に Tautomer 体由来する蛍光が立ち上がる。200 ps での蛍光スペクトルをみると明らかに 430 nm 励起のほうが Tautomer 体の Normal 体に対する相対的な蛍光強度が弱くなっていることがわかる。これらの蛍光スペクトルを二つの Log-Normal 関数で最適化し、その蛍光強度の時間変化を評価したのが図6である。図に示されるようにおよそ 50 ps までの時間領域の間に Normal 体から Tautomer 体への変化が起こっており、励起波長による顕著な違いが表れている。

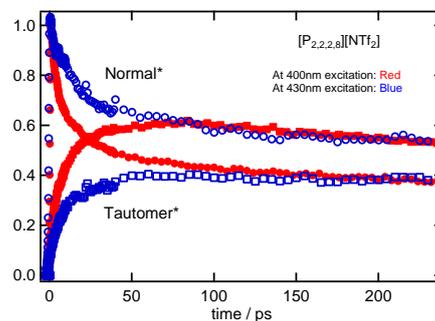


図6 [P<sub>2,2,2,8</sub>][NTf<sub>2</sub>]中での Normal 体と Tautomer 体の相対濃度の時間変化。赤が400励起で青が430nm励起での結果を示す。

この初期ダイナミクスの部分から、初期の化学平衡  $K_{eq} (=T^*/[N^*]$  at 200 ps)を仮定し、Tautomer 体の収率の励起波長依存性を比較したものが図7である。図の横軸はアルキル炭

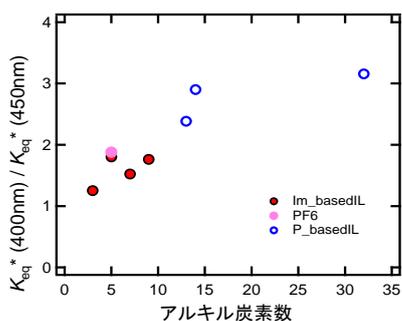


図7 初期ダイナミクスから評価した反応収率の励起波長依存性

素数を取っているが、図に示されるように定常蛍光で得られたものと同様の相関を示していることがわかった。

## ②イオン液体の不均一性と分子ダイナミクスとの関連の検討

DEAHF の系において Normal 体のスペクトルシフトは、Normal 体の励起状態が溶媒和により安定化していくダイナミクスを表しているが、その時間変化を示したのが図8である。励起波長が短いほうが、初期における変化量が明らかに大きいことがわかった。

また DEAHF の類似化合物であり、プロト

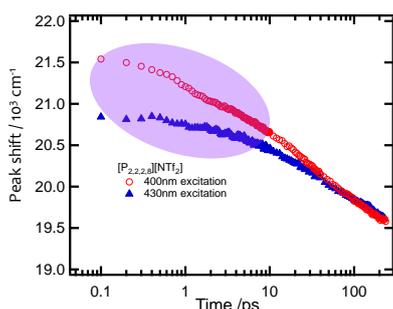


図8 [P<sub>2228</sub>][NTf<sub>2</sub>]中での Normal 体の蛍光のピークシフトの励起波長依存性赤が 400 励起で青が 430nm 励起での結果を示す。

ン移動をおこさないメトキシ体を持ちて、溶媒和ダイナミクスについて、イミダゾリウム系のカチオンのアルキル鎖長の長さを変化させて詳細に検討したところ、アルキル鎖長の長いイオン液体のほうが励起波長依存性が顕著に大きいことが分かった。

イオン液体中での不均一溶媒和が関与する反応系として、ジスルフィド化合物の光解離再結合反応を過渡吸収分光法で検討した結果、光解離したラジカルに対するイオン液体の顕著な溶媒和ダイナミクスが観測され、また溶媒和過程での再結合対における相対運動がバルクの粘度で予測されるよりも加速されていることが分かった。これは溶媒和環境がバルクの状態からの予測と大きく異なっていることを示している。

また、さまざまなカチオン・アニオンに対してその溶媒和パラメータをラマン分光法によって評価することによって、アルキル

炭素数がイオン濃度と関連付けられることなど示した。

さらに加圧や昇温あるいはポリマー混合などによってイオン液体の溶媒和特性をさまざまに変化させたときに、そのダイナミクスにどのような特徴がみられるのかを検討し、特に小さい溶質分子の周りの微視的環境が、バルクの物性値からの予測とは顕著に異なることを見出した。

## ③不均一効果をもたらす反応系の探索

以上の研究よりアルキル鎖長の長いホスホニウム系のカチオンを母体とするイオン液体が、特徴のある溶媒和効果を示すことが分かったので、さまざまなアニオンを組み合わせることでその物性を調べることにより反応特異性がみられないか検討を行ったところ、ギ酸をアニオンとするホスホニウムのイオン液体で水を添加することにより顕著な二酸化炭素吸収特性を発現することを見出した。これはカチオンのもたらす無極性場が二酸化炭素と水およびギ酸イオンの相互作用を安定化することに由来するものであることが分かった。

## (2)RISM-SCF-SEDD 法によるプロトン移動反応の解析

図9に DEAHF のモデル反応として、DMAHF の電子状態を[BMIIm]PF<sub>6</sub> 中で計算し、プロトン座標に沿ったエネルギー変化を示す。プロトン座標  $q$  は Normal 体側の酸素と水素の結合長と、Tautomer 体側の酸素と水素の結合長の差を取り、座標が負から正に変わるに従い Normal 体から Tautomer 体に変異するように設定した。青が基底状態、赤が第一励起状態を表す。実線が[BMIIm]PF<sub>6</sub> 中の自由エネルギー、破線が気相中のポテンシャルエネルギーを表し、この差が溶媒和効果に相当する。

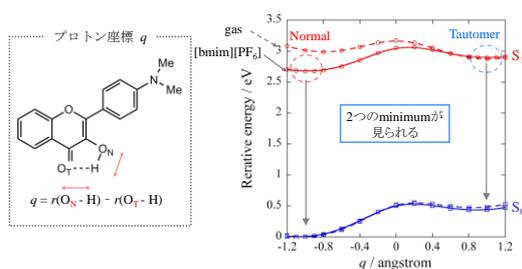


図9 反応座標にそったポテンシャルエネルギー

[BMIIm]PF<sub>6</sub> 中では基底状態においては Normal 体が Tautomer 体よりも大きく安定になっているが、励起状態ではこれらの差は小さくなっており、Normal 体、Tautomer 体に相当する2つの極小が見られた。これは2つの蛍光が見られるという、実験を再現する。また、励起状態の Normal 体では溶媒和効果が大きく働くが、励起状態の Tautomer 体には溶媒和効果はそれほど影響しない。

次にプロトン移動過程における溶媒和の緩和の影響を示す。溶媒の揺らぎや緩和の効

果は、Normal 体と Tautomer 体、これら二つの安定構造における溶質・溶媒間のエネルギー差で定義される溶媒和座標  $\Delta H$  で表される。本研究で  $\Delta H$  は RISM-SCF-SEDD 法で得られた動径分布関数から計算され、分子レベルの溶媒和構造を反映している。図 10 右図は、これら二つの座標 ( $q$  および  $\Delta H$ ) に対する電子励起状態 ( $S_1$  状態) の自由エネルギー面である。図中の Normal 体と Tautomer 体を結ぶ黒い破線は、自由エネルギー曲面における最安定経路であり、溶媒和がプロトンの移動に完全に追従して緩和する状況に相当している。一方、溶媒の緩和がプロトン移動に比べて充分遅いと仮定すれば、 $\Delta H$  を固定し、 $q$  軸 (水平方向) に沿ったエネルギー変化を見ることになる。左側の図には、励起状態における Normal 体、Tautomer 体並びに電子基底状態の安定構造 (すなわち励起直後に対応する) における、 $q$  に沿ったエネルギープロファイルをそれぞれ赤、青、緑の破線で示している。 $S_1$  状態へ励起した直後においては、プロトン移動の障壁が比較的小さく反応は起こりやすいが、溶媒が緩和されて Normal 体における平衡状態が達成されるにつれて (右図で垂直方向)、プロトン移動の実効的な障壁が大きくなることが分かる。

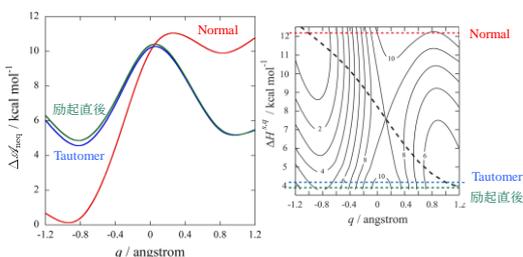


図 10 溶媒和座標と反応座標の相関図

以上の結果により、光励起直後の溶媒和によるエネルギーの変化が、プロトン移動のダイナミクスを支配していることが明らかとなった。実験的に励起波長を変化させるとその溶媒和ダイナミクスが変化することは、実効的な反応ポテンシャルが変化していることに対応していることを強く示唆しており、このことが反応収率の励起波長依存性を支配していることが明らかとなった。

### (3)展望

本研究において励起波長を変化させて反応ダイナミクスを詳細に解析におこない、また理論計算と合わせることで、溶媒和選択制による反応制御の機構を明らかにすることができた。さらに最も単純な指標であるカチオンのアルキル炭素の数が、不均一性の最もよい指標であることも明らかとなった。

今後類似の反応系の探索を進め現象をさらに普遍化することが重要である。また新たな実験手法を加えて反応分子とイオン液体の間の分子間距離やその相対的なダイナミクスに関連して、理論との比較をより緊密に

行っていくことが重要な課題であると考えている。

### 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 K. Suda, M. Terazima and Y. Kimura, "Excitation wavelength dependence of photo-induced intramolecular proton transfer reaction of 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone in various liquids", *Chem. Phys. Lett.*, **531**, 70-74 (2012), 査読有, DOI: 10.1016/j.cplett.2012.02.004.
- ② A. Kobayashi, K. Osawa, M. Terazima and Y. Kimura, "Solute-solvent hydrogen-bonding in room temperature ionic liquids studied by Raman spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 13676-13683 (2012) DOI:10.1039/C2CP41567D.
- ③ K. Osawa, M. Terazima, and Y. Kimura, "Photo-dissociation dynamics of bis(p-dimethylaminophenyl) disulfide in ionic liquids studied by ultrafast transient absorption spectroscopy", *Chem. Phys. Lett.*, **564**, 21-25 (2013) DOI: 10.1016/j.cplett.2013.02.003.
- ④ K. Suda, M. Terazima, and Y. Kimura, "Anomalous ground-state proton transfer of 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone in ionic liquids of imidazolium-based cations with tetrafluoroborate", *Chem. Comm.* **49**, 3976-3978 (2013) DOI: 10.1039/c3cc40943k.
- ⑤ S. Hayaki, Y. Kimura, and H. Sato, "An ab initio Study on an Excited-State Intramolecular Proton Transfer Reaction in Ionic Liquid", *J. Phys. Chem. B*, **117**, 6759-6767 (2013) DOI:10.1021/jp311883f.
- ⑥ K. Suda, M. Terazima, H. Sato, and Y. Kimura, "Excitation Wavelength Dependence of Excited State Intramolecular Proton Transfer Reaction of 4'-N,N-diethylamino-3-hydroxyflavone in Room Temperature Ionic Liquids Studied by Optical Kerr Gate Fluorescence Measurement" *J. Phys. Chem. B* **117**, 12567-12582 (2013) DOI: 10.1021/jp405537c.
- ⑦ Y. Yasaka, M. Ueno and Y. Kimura, "Chemisorption of carbon dioxide in carboxylate-functionalized ionic liquids: A mechanistic study", *Chem. Lett.*, 2014 in press. DOI: 10.1246/cl.131180

[学会発表] (計 35 件)

- ① K. Suda, M. Terazima, Y. Kimura, "Excitation Wavelength Dependence of

- Photo-induced Intramolecular Proton Transfer in Ionic Liquids”, XXV International Conference on Photochemistry, Beijing, China, 2011. 8.7-12.
- ② Y. Kimura, “Proton Transfer Reactions in Designer Solvents Studied by Ultrafast Time-resolved Fluorescence Spectroscopy”, 14th Asian Chemical Congress (招待講演), Bangkok, Thai, 2011.9.4-9.
- ③ 須田佳代, 寺嶋正秀, 木村佳文, “イオン液体中における光化学反応の励起波長依存性と構造特異性効果の検討”, 第5回分子科学討論会, 札幌コンベンションセンター, 札幌, 2011.9.20-23.
- ④ 早木清吾, 城戸健太郎, 佐藤啓文, “イオン液体中における分子内プロトン移動反応に関する理論的研究”, 第5回分子科学討論会, 札幌コンベンションセンター, 札幌, 2011.9.20-23.
- ⑤ S. Hayaki, K. Kido, H. Sato, “A RISM-SCF-SEDD study on an intramolecular proton transfer reaction in ionic liquids”, The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules, 岡崎コンフェレンスセンター, 岡崎, 2012.2.12-14.
- ⑥ Y. Kimura, “Excitation Wavelength Dependence of the Photo-induced Proton Transfer Reaction in Room Temperature Ionic Liquids”, Sci-Mix in Kanazawa 2012 (招待講演), 金沢大学, 金沢, 2012.3.4.
- ⑦ 須田佳代, 佐藤啓文, 寺嶋正秀, 木村佳文, “イオン液体中の光誘起分子内プロトン移動反応の励起波長依存性と不均一構造の関連”, 第6回分子科学討論会, 東京大学, 東京, 2012.9.18-21.
- ⑧ Y. Kimura, “Diffusion and diffusion limited reaction in supercritical fluids and ionic liquids”, 33rd International conference on the solution chemistry (Invited Talk), Kyoto, Kyoto, 2013.7.7-12.
- ⑨ K. Suda, S. Hayaki, H. Sato, M. Terazima, and Y. Kimura, “Study on the Excitation Wavelength Dependence of the Photo-induced Proton Transfer Reaction”, 33rd International conference on the solution chemistry, Kyoto, Kyoto, 2013.7.7-12.
- ⑩ 須田佳代, 早木清吾, 佐藤啓文, 寺嶋正秀, 木村佳文, “励起状態プロトン移動反応からみたイオン液体中での溶媒和の不均一性”, 第7回分子科学討論会, 京都テルサ, 京都, 2013.9.24-27
- ⑪ H. Sato, “Molecular Statistical Mechanics of Chemical Reactions in Solution Phase”, 3rd International Conference on Molecular Simulation (ICMS2013) (Invited talk), Kobe international Conference center, Kobe,

2013.11.18-20.

- ⑫ 八坂能郎, 齋藤佑磨, 川上亮, 上野正勝, 木村佳文, “テトラブチルホスホニウムギ酸塩による二酸化炭素化学吸収メカニズム”, 第4回イオン液体討論会, 慶應義塾大学, 日吉, 2013.11.20-11.21.
- ⑬ Y. Kimura, K. Suda, M. Shibuya, Y. Yasaka, M. Ueno, “Excitation wavelength dependence of the excited state intramolecular proton transfer reaction in ionic liquid.”, ACS National Meeting Fall 2014 (Invited Talk) サンフランシスコ, アメリカ, 2014.8.10-8.14

〔図書〕(計 2 件)

木村佳文・佐藤啓文

「イオン液体の化学-新世代液体への挑戦-」(分担執筆)丸善(2012)

第1章第5.1節「集団的緩和現象と低振動モード」

第1章第5.4節「溶媒和とダイナミクスと反応」

第1章第5.6節「反応の理論的取扱い」

佐藤啓文

「巨大分子系の計算化学-超大型計算機時代の理論化学の新展開」

CSJ カレントレビュー (分担執筆)

第12章「イオン液体-特異性と普遍性」

日本化学会(2012).

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

なし

○取得状況(計 0 件)

なし

〔その他〕

なし

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

木村 佳文 (KIMIRA, Yoshifumi)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号: 60221925

### (2)研究分担者

佐藤 啓文 (SATO, Hirofumi)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 70290905

八坂 能郎 (YASAKA, Yoshiro)

同志社大学・理工学部・助教

研究者番号: 80631910

### (3)連携研究者

なし