

令和元年6月19日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05865

研究課題名(和文)電子移動反応をプローブとするイオン液体の緩和過程の観測とそれを用いた反応制御

研究課題名(英文) Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reaction between Metal Complexes in Ionic Liquids

研究代表者

高木 秀夫 (Takagi, Hideo, D.)

名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授

研究者番号：70242807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：3種類のイオン液体中において、亜鉛ポルフィリン錯体の光励起状態から籠状配位子を有して安定なコバルト(III)セプルクレート錯体への外圏型電子移動反応過程を観測した。反応速度定数は粘度に依存したが、理論が予測するよりも大きな傾きを示した。このことから反応化学種の周囲のイオン液体がバルクよりも大きな誘電率を呈することがわかった。電子移動反応に関するMarcus理論とRatner-Levinの交差関係とを駆使して、自己交換過程に対応するPekar因子を分離し、詳細な理論的解析を行った。その結果、イオン液体の陽イオン部位と陰イオン部位は溶存イオンの周りで解離していることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は、その発がん性に対する危惧を除けば極めて有用な溶媒であると考えられている。常温で液体の塩であるため真空との界面を有することのほかに、無電荷の物質と殿下を有する物質を共に溶解する性質があるため、リサイクルが容易な環境に優しい合成溶媒として、あるいはイオンの移動を目的とした電池材料として注目されている。しかし、その物理的/化学的挙動はほとんどわかっていない。本研究では、イオン液体中において世界で初めて「遷移金属錯体間の均一系電子移動反応」を観測することに成功し、溶存イオンの周りのイオン液体が解離しており、その結果溶存イオンの周りで局所的な高誘電率場を形成していることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Reaction of photo-excited triplet state of  $[Zn(TPP)]^*$  and  $[Co(sep)]^{3+}$  was examined in acetonitrile and in three ionic liquids (IL's = 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide with R = butyl, pentyl, and hexyl). The apparent slope of the plot of the logarithmic rate constants observed in acetonitrile and IL's against the logarithmic viscosity of solvents was -0.84. However, the slope of the same plot was much steeper (-3.7) when the data observed only in three IL's were employed, although the reported viscosities for these IL's are not very different. It was concluded the solvent friction model seems to provide the reasonable explanation for these results, provided that (a) the solvent properties such as the dielectric constant and viscosity of IL's are largely altered in the vicinity of ionic solutes and (b) the shape of the cationic component, 1-R-3-methylimidazolium ion is related to the different relaxation time in the vicinity of ionic solutes.

研究分野：物理無機化学

キーワード：イオン液体 均一系電子移動反応 溶存状態

## 1. 研究開始当初の背景

溶液内の電子移動反応の研究によって、マーカス式に代表される「溶媒緩和と外圏活性化エネルギーの関係」が検証されてきており、電子移動反応の外圏活性化の寄与が溶媒の誘電率と屈折率の関数(Pekar 因子と呼ばれている)で表わされることがわかっている。したがって、理論的には電子移動反応の外圏活性化エネルギーを観測することによって、イオン液体の遅い回転緩和と電子雲の速い緩和の様子を観測し、特異的な緩和現象が存在すればそれを見つけることが可能である。本研究以前に行われたイオン液体中における電子移動過程を含む反応の研究は、そのほとんどが電極電子移動反応に関するものである。また、均一系の反応であっても、多くの金属錯体がイオン液体中で容易に分解するため金属錯体イオンの関与する電子移動反応の研究は全くなされておらず、小さな有機ラジカルの関与する反応がほとんどである。不均一系の反応では、電子移動反応速度定数が電極の材質や形状/表面処理方の違いで大きくばらついたり、速度定数の次元(cm/s)が均一系の速度定数の次元( $\text{kg mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )と異なる。また、観測される速度定数の大きさの範囲も 0.001 ~ 1 cm/s 程度と小さい。そのため不均一系電子移動反応の速度定数をプローブとして溶液内電子移動に伴う溶媒緩和過程(溶媒物性変化)を研究することはほとんど不可能であり、今日まで定量的な研究例はほとんどない。

本研究に先立って、イオン液体の誘電特性(溶媒分子の遅い回転緩和に関係する)に関する3つの重要な研究結果が報告されている。それらは(1)2010年の立命館大学の志方と中村によるイオン液体の誘電率に関する系統的研究、(2)2011年のFawcettらによるイオン液体中における電極電子移動反応(Ferroceneの酸化反応)の研究、(3)2013年のIsraelachviliらによるイオン液体中の電極間に働く引力の電極間距離依存性に関する研究である。(2)は金属錯体の電極反応について様々なイオン液体中で電子移動過程を定性的に検討した初めての例である。2010年の中村と志方の実験結果は「イオン液体の誘電緩和には3つの領域が観測され、そのうちの2つはデバイ緩和領域(デバイ緩和式に従い、誘電率の実部(in phase)と虚部(out of phase)が半円弧を描く関数でフィットする)であった。この結果から中村と志方は「イオン液体はバルクにおいて解離しているものと解離していないものがあり、解離しているイオン液体の回転緩和時間を考慮すると彼らの実験結果がうまく説明できる」と考えた。ところが、彼らがこの結果を報告した時には、まだ(3)の論文は出ておらず、彼らは「イオン液体の解離は電極表面だけでしか起こらない」ことを知らなかった。つまり、志方らの観測した「イオン液体の解離は測定装置の「電極付近に限定される現象」であった。2011年のFawcettの論文では電極電子移動反応速度定数(フェロセンの酸化反応速度定数)はバルクイオン液体のPekar因子に依存せず、むしろ中村と志方の結果に基づく「解離したイオン液体のPekar因子」でうまく説明できる」ことを示していた。Fawcettらの検討した反応は電極電子移動反応であり、少なくとも電極近傍では中村と志方が示したように「イオン液体は解離している」ことを示している(尤も、この事実は(3)の論文が発表された後にわかることであるため、論文が書かれた時点ではFawcettらはこのことに気づいていない)。実験の結果、Fawcettらは解離したイオン液体は電子移動の活性錯合体の近傍で正負両コンポーネントが独立して緩和しており、電極電子移動反応の活性化エネルギー(実際にはいくつかのイオン液体中の反応における速度定数の順番)がバルクイオン液体の物性の順番では説明できないことを明らかにした。

一方、2013年に報告されたIsraelachviliらの観測結果は「(a)電極表面に近い二重層付近ではイオン液体は完全に解離しているが、バルクにおいては(電極から離れると)イオン液体の解離は、ほとんどおこっていない」と結論している。

## 2. 研究の目的

本研究では、三種類のイオン液体を媒質として、これら媒質中における均一系電子移動過程を観測し、バルク溶媒としてのイオン液体の金属イオンの周囲の溶媒和の様子を電子移動に伴う緩和現象として解析することにより、イオン液体の特異なバルク特性の原因を明らかにすることを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では、誘電率、屈折率、粘度のことなる三種類のイオン液体を媒質として、均一系における電荷を有する金属錯体（亜鉛 TPP 錯体とコバルトセプルクレート錯体）間の電子移動反応を直接観測することによって、世界で初めて均一系のイオン液体中における電子移動過程を観測した。観測した反応系は光励起によって生成される亜鉛 ポルフィリン錯体とコバルト(III)-セプルクレート錯体との電子移動反応（ポルフィリンの電子励起状態と Co(III)錯体との間の外圏型電子移動で、ポルフィリン カチオンラジカルと Co(II)錯体が生成される）である。単純な多座配位子の配位した錯体がイオン液体中では不安定であるため、この反応系では、カゴ型配位子であるセプルクレートの配位した遷移金属錯体を反応相手として選択することによって、イオン液体中において、ほぼ無限時間の錯体安定性を確保することができた。その結果、精度よく反応速度定数を観測することが初めて可能となり、目的とする緩和過程の観測が可能になった。

### 4. 研究成果

三種類のイオン液体（1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide）を媒質として、均一系における電荷を有する金属錯体（亜鉛 TPP 錯体：TPP = 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin とコバルトセプルクレート錯体：sepulchrate = 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]icosane）間の電子移動反応を直接観測した。具体的には、亜鉛ポルフィリン錯体に配位するポルフィリン部位を光励起し、生成されたパイ電子励起状態が、溶存する Co(III)-sepulchrate 錯体と反応してパイカチオンラジカルと Co(II)-sepulchrate 錯体を生成する反応をナノ秒パルスレーザーと高速分光法を駆使して観測した。アセトニトリル中において観測された交差反応速度定数と、既に報告されているコバルトセプルクレート錯体の自己交換速度定数から、亜鉛-TPP 錯体の自己交換反応における内圏活性化エネルギーを見積もった。次に内圏活性化エネルギーが溶媒の種類に依存しないことを利用して、Ratner-Levin の交差関係式を駆使して三種類のコバルト錯体の自己交換反応における外圏活性化エネルギーを計算し、バルクイオン液体の Pekar 因子と比較したところ、Fawcett らによる電極表面での電子移動反応に関する報告と同じ順番で速度定数が変化することがわかった。

この結果は、電荷を有する錯イオンの周りでは「イオン液体は電極近傍におけるイオン液体と同様に解離しており、イオン液体を構成する陽イオンコンポーネントと陰イオンコンポーネントが独立して回転緩和している」ことを示している。また、イオン液体中における電荷を有する錯イオンの電荷は、解離したイオン液体コンポーネントによって打ち消されているために、

自己交換反応(+2/+3 価のイオン間の反応)における静電反発が見られず、拡散速度がバルクイオン液体中における値と大きく異なることも明らかになった。

我々の測定成果は(1)2013年の Israelachvili の研究結果と電気化学的挙動の観測結果が一致しているのみならず、(2)イオン液体中の電子移動反応に際してバルクにおけるイオン液体の誘電体としての挙動(Pekar 因子)が2011年のFawcettによる電極近傍における電子移動で観測された溶媒挙動と一致していることを示しており、これら(1)、(2)は(a)バルクイオン液体が荷電錯イオンの周りで解離しているのみならず、(b)電子移動の活性化過程に際してその誘電挙動が解離したイオン液体に対応する Pekar 因子と仮定したときのみ実験結果が再現できることを示している。

その結果、イオン液体は通常はバルク状態で全く解離していないが、荷電イオンを導入するとイオンの近傍でイオン液体の解離が起こるとともに、それら解離したイオン液体の正負両コンポーネントが独立した回転緩和を行うことにより、金属イオン周囲の誘電率がバルクイオン液体の誘電率と比べて大きくなり、その結果バルク誘電率から予想される活性化エネルギーより大きな活性化エネルギーが観測されることがわかった。本研究で明らかになったイオン液体の特性は、(1)イオン液体が極性/無極性の化学種をともに溶かすことができるという性質をうまく説明するとともに、(2)イオン液体中の電子移動反応速度を溶存金属/錯体の電荷によって制御することも可能であることを示しており、今後この領域における研究の発展が期待される。

#### 参考文献

Gabbie, M.A., Valtiner, M., Banquy, X., Fox, E.T., Henderson, W.A., Israelachvili, J.N.: Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **110**, 9674–9679 (2013)

Fawcett, W.R., Gail, A., Misicak, D.: Estimation of the rate constant for electron transfer in room temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.* **660**, 230–233 (2011)

Nakamura, K., Shikata, T.: Systematic dielectric and NMR study of the ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium. *ChemPhysChem* **11**, 285–294 (2010)

#### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1 . Takuya Mabe · Fumiaki Doseki · Takeyoshi Yagyu · Koji Ishihara · Masahiko Inamo · Hideo D. Takagi, ” Behavior of Ionic Liquids Around Charged Metal Complexes: Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reactions Between Metal Complexes in Ionic Liquids,” *Journal of Solution Chemistry*, 47, 993-1020 (2018), <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0772-6> 査読有

〔学会発表〕(計 2 件)

1 . Hideo D. Takagi, Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reactions between Metal Complexes in Ionic Liquids, S60P06 43<sup>rd</sup> International conference on Coordination Chemistry, July 30 – August 4, 2018 Sendai International Center (2018).

2 . Takuya Mabe, Koji Ishihara, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, "Electron Transfer Reactions In Ionic Liquids," 第 66 回錯体化学討論会 (福岡大学) (2016).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 なし

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者 なし

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2)研究協力者 なし

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実

施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。