

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(C)
 研究期間： 2007 ~ 2009
 課題番号： 19550062
 研究課題名(和文) 電子移動反応をプローブとしたイオン液体の配向緩和過程に関する研究
 研究課題名(英文) **An attempt to analyze the orientation behavior of ionic liquids through observation of electron transfer reactions**

研究代表者

高木 秀夫 (Hideo D. Takagi)
 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

研究成果の概要(和文)：化学反応の活性化過程では、基底状態とは異なる分極率を有する活性錯合体(遷移状態)を形成することが多い。通常の溶媒では、分子の分極率の変化に呼応して、瞬時(1 - 10 ピコ秒程度の速さ)に溶媒分子の配向変化が起こるが、粘稠なイオン液体ではその変化は遅いと考えられる。化学反応の速度は基底状態から遷移状態に至るエネルギー変化と時間スケールによって支配されるので、本研究では、反応の活性化過程に対応するイオン液体の配向変化を速度論的パラメータとして表現できないかと考えて、実験を遂行した。

研究成果の概要(英文)：Rotational re-orientations of solvent molecules take place during the activation processes of most chemical reactions, since the dipole moments of a molecule in the ground state and in the transition state are usually different. On the other hand, electronic relaxation that forms the transition state from the ground state should be very rapid. However, such an electronic relaxation cannot be achieved unless much slower solvent rotational relaxation is achieved. Therefore, activation energy is strongly related to the easiness of the re-orientation (rotational relaxation) of solvent molecules. However, such a rotational relaxation is rapid (10^{-12} s) for ordinary molecular liquids with small viscosity. On the other hand, ionic liquid, that has relatively large viscosity and the movement of the component ions of which are largely restricted because of the electrostatic interactions, is expected to be an excellent candidate for the observation of slow rotational relaxation during the chemical activation process. We attempted to observe changes of the activation energy of a reaction that corresponds to the slow orientation relaxation of the component ions of ionic liquids.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：溶媒配向緩和、化学反応、電子移動、活性化障壁、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

本研究者は、長年の化学反応の研究を通じて、反応の活性化過程に及ぼす溶媒効果の影響を定量的に扱ってきた。一般的には、基底状態の分子やイオンが、反応の活性化状態（遷移状態）に至る構造変化を起こす際には、分子あるいはイオンにおける化学結合長や結合角の変化が起こるが、この過程に対応する軌道間相互作用の変化や電子遷移は非常に速い。従って、真空中における構造活性化プロセスは極めて速いのであるが、同じ構造変化であっても、溶媒中においてはその過程は比較的遅く、それは溶媒分子の配向がそのような電子活性化に追いつかないためである。

このような例の典型的なものとして、電子移動反応がある。電子移動反応に関するマーカス理論では、比較的遅い溶媒緩和によって最適なキャビティーが形成された瞬間に、電子緩和を伴う電子の移動が起こるとして説明されており、これまでに多くの研究者によってその有効性が証明されてきている。

例えば、同一の電子交換反応を異なる溶媒中で観測すると、一般的には異なる反応速度定数を得る。



これは、電子移動反応に関わる活性化障壁が溶媒の緩和過程の違いに支配されているからである。この様子は、マーカスによる次式によって説明できることが知られている。

$$\Delta G_{os}^* = \frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{D_{op}} - \frac{1}{D_s} \right) \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{R} \right)$$

この式において、 a と R は構造パラメータであり、同一の反応では溶媒の種類には関係しないと近似できる。 D_{op} と D_s は溶媒の高周波誘電率と低周波誘電率を表しているが、前者は屈折率の二乗の値で表される。溶媒の屈折率は、溶媒分子の電子緩和に相当する成分であり、非常に素早い電子雲の揺らぎに対応する。従って、この成分は、一般的には、溶媒分子の違いを大きく反映することはない。

それに対して、低周波誘電率は溶媒分子の回転緩和に対応しており、その時間スケールは高周波成分よりも数桁小さく、一般的な分子性溶媒では 10^{-11} から 10^{-12} 秒であり、分子の形状、大きさ、分極の度合いなどに依存する。

電子移動反応に関するこのような考え方は、一般的な化学反応（結合の組み替え反応、結合の切断反応、熱異性化反応、配位子置換／交換反応などありとあらゆる化学反応）において有効であることは明白である。一般的には、結合切断反応における活性化障壁は、いつでもその反応に関係する分子の結合エネルギーに関係すると誤解されがちであるが、実際には、結合の切断反応の活性化エネルギーは結合のエネルギーに直接関係しているわけではなく、各分子に特有の二次的 Jahn-Teller 効果に関係する HOMO と LUMO のエネルギー差と、結合切断に関する基準振動モードの有無に関係している（拙著：量子論に基づく無機化学 [名古屋大学出版会、2010年]第10章参照）と考えるのが正しい。

このような活性化過程は、結合長のわずかな伸長等によって開始されるが、それに伴う軌道間相互作用（軌道混合）や、電子遷移の時間スケールは通常の反応では非常に小さい。従って、電子移動反応の場合と同様に、反応の活性化に至る時間スケールを規定するのは、活性化（例えば結合の伸長）に至る分子内の電子状態の変化に最適な外圏環境（溶媒と環境）が形成されるのに有する時間であり、反応の活性化エネルギーは反応種を取り囲む溶媒分子の（遅い）配向緩和過程に対応するエネルギーに影響されていることが理解できる。

本研究は、このような物理学的根拠のもとに、熱異性化反応と電子移動反応の活性化エネルギーをプローブとして、溶媒緩和過程の詳細を定量的に評価することを目的として遂行された。

一般的な分子性溶媒では非常に速い回転緩和過程も、イオン液体のように粘稠で、しかも構成イオン間の静電的相互作用の大きな溶媒では、非常に遅いことが期待される。そのような場合には、見かけの活性化エネルギーは非常に大きくなる（反応は大きく遅延される）ことが期待される。

2. 研究の目的

上に述べたような物理学的根拠に基づいて、本研究は熱異性化反応と電子移動反応の活性化エネルギーをプローブとして、溶媒緩和過程の詳細を定量的に評価することを目的として遂行された。

研究対象としては、単分子反応、光電子移動反応、電極電子移動反応系があるが、これ

らの反応系が選ばれた理由として、イオン液体の大きな粘度が上げられる。粘度の大きな溶媒中では、化学種の混合による反応の開始は非常に難しい。それは、粘稠な溶媒を用いた場合には、二つの溶液を瞬時に混合することは不可能であるからだ。

そこで、本研究では、光による反応開始を模索したが、その一つの例としてアゾベンゼン系色素のトランス/シス熱異性化反応が上げられる。この反応系では、トランス体が熱力学的に安定であるが、適当な光励起によってシス体を溶液中に生成することが可能であり、シス体からの熱異性化反応を追跡することによって、目的とする遷移状態に関係する溶媒緩和の情報が得られるものと考えた。

電子移動反応系でも、二液の混合による反応の開始は不可能であるため、光反応によって生成した電子励起状態の関与する電子移動反応の可能性を模索した。もちろん、光励起状態そのものの寿命も溶媒緩和に関係するパラメータを含むので、検討することにした。

化学反応過程を追跡する際には、遷移状態理論に基づけば、基底状態と平衡にある遷移状態の分子は、一定の頻度で壊れるので、溶媒緩和の遅さに起因する成分(情報)は活性化自由エネルギーの中に包含されて(埋没して)しまう。

一方、アレニウス式による表現では、活性化エネルギー(エンタルピー)とは独立した周波数因子(頻度因子)として、溶媒緩和の効果を分離できる可能性がある。この研究では、もっぱらアレニウス式による検討を試みた。

3. 研究の方法

まず、3種類のイオン液体

(1-R-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide R = butyl, pentyl, and hexyl) を合成し、脱水を完全に行なうための基本条件を模索した。その結果、いずれのイオン液体についても、50度Cで12時間の真空乾燥によりカール・フィッシャー法による観測限界(1mmol/kg)まで水分量を下げることができることを見いだした。この処理を怠ると、水分量は100mmol/kgに達し、イオン液体中の研究は不可能であることもわかった。

最初にアゾベンゼン系色素の熱異性化反応について検討し、本研究が根拠にする論理の検証を行なった。この目的には、通常分光高度計を用いた。

次に、光電子移動反応系の検討を行った。この実験には、ナノ秒レーザー分光装置を使用した。全ての測定は、恒温槽を用いて温度を±0.2度Cに保って行なった。

電気化学測定はBAS100B電気化学装置の他、速い電極電子移動反応の追跡は、北斗電工製HA501ポテンシオスタットとNF回路ブロック社製1945Wave Factoryに岩崎通信製D8631デジタルオシロスコープを組み合わせて観測した。

4. 研究成果

これまでに報告された分子性液体中における研究から、無置換 azobenzene の熱異性化反応は極性の無い遷移状態を経由する反転機構で進行し、プッシュプル型の 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene の熱異性化反応は、無極性溶媒中では無置換アゾベンゼンと同様の反転機構で進行するが極性溶媒中では分極した遷移状態を経由する回転機構で進行することが報告されている。

本研究では、まずこれら2種類のアゾベンゼンの反応性の違いに着目し、粘度の大きな3種類のイオン液体

(1-R-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethylsulfonyl)imide R = butyl, pentyl, and hexyl) 中の熱異性化反応を支配する因子を特定する目的で実験を行った。

各イオン液体中における2種類のアゾベンゼンの反応について温度依存性を測定し、アレニウスプロットから周波数因子と活性化エネルギーを見積もった。無置換アゾベンゼンの熱異性化反応の速度論的パラメータは、イオン液体中とイオン液体と類似の誘電率を有する分子性液体中の反応で同等であった。一方、4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene の熱異性化反応については、類似の誘電率を有する分子性液体中の反応と比べて活性化エネルギーは同程度であるにもかかわらず、イオン液体中における反応速度定数は非常に小さいことがわかった。しかし、反応速度定数の粘度依存性はKramers-Grote-Hynes型モデル、Agmon-Hopfield型モデルのいずれによっても説明することができなかった。

4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene のイオン液体中における遅い熱異性化反応は、イオン液体のカチオン部分とアニオン部分

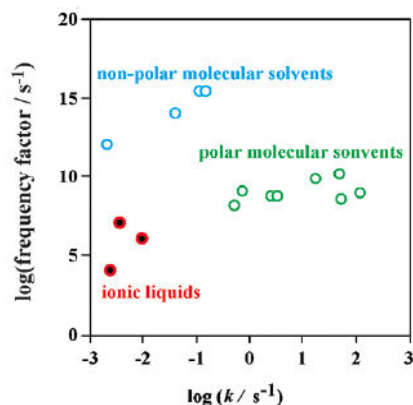


図. 各種溶媒中における4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene

の遅い配向緩和に起因する小さな周波数因子を反映するものであると結論された。

この様子を次の図に示す。イオン液体を含む様々な種類の溶媒中における4-dimethylamino-4'-nitroazobenzeneの熱異性化反応で観測された頻度因子の分布を示したものである。

3種類のイオン液体で観測された頻度因子は、通常分子性溶媒で観測される値と比べて異常に小さく、イオン液体中で観測された速度定数は、極性溶媒中よりもむしろ、無極性溶媒中で観測された速度定数に近いことがわかった。

極性の比較的大きなイオン液体の挙動はこのように特異なものであり、本研究が根拠にする考え方の正当性が確認できた。

光電子移動過程の検討では、 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ を含むイオン液体を532nmの可視光レーザーで励起して $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+*}$ 励起状態を得、その還元反応を追跡することによって交差反応速度定数を得た。反応相手はデカメチルフェロセンである。実験では、分子性液体の溶媒としてアセトニトリルを選択し、各種イオン液体との比較を行なった。 $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$
* 励起状態の蛍光寿命の観測により

クエンチ剤であるデカメチルフェロセンの濃度を変化させて、二次の反応速度定数を得た。

その結果、アセトニトリル溶媒中と比較して、イオン液体中では速度定数が一桁小さくなることがわかったが、その温度依存性から得られた頻度因子には大きな違いは見いだせなかった。このことは、クエンチ剤として用いたデカメチルフェロセンの自己交換速度定数が大きく、活性化状態に至る内圏緩和因子が小さい（構造変化とそれに伴う分極率変化が小さい）ため、反応速度定数に及ぼす溶媒緩和の寄与が小さかったのではないかと考えている。

また、クエンチ剤として銅(I)フェナントロリン系錯体を用いた場合には、明らかな分解反応が観測された。

銅(I)-フェナントロリン系錯体は可視光領域に非常に大きなCT吸収帯を有しており、励起光による酸化反応（イオン液体の還元も同時に起こっている）が起きたため、分解が観測されたと考えられる。その結果、現在までの所、光り電子移動系では有益な情報は得られていないが、今後コバルト(II)錯体をクエンチ剤として用いることにより、これらの反応よりも遅い電子移動反応を観測して、より定量的な結果を報告する予定である。

イオン液体中における電極電子交換反応の速度定数は、Kochiらの方法で決定した。アセトニトリル中においては、フェロセン／

フェリシニウム対の自己交換反応速度定数は $0.035 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であったが、イオン液体中では $0.25 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ まで遅くなることが確認された。今後は、非等温セルを用いた観測を続けることにより、頻度因子の決定とその由来に着いてさらに深く検討する予定である。

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8件全て査読あり)

[1] Akira Hashimoto, Hiroshi Yamaguchi, Takayoshi Suzuki, Kazuo Kashiwabara, Masaaki Kojima, and Hideo D. Takagi*, "Preparation, Crystal Structures, and Spectroscopic and Redox Properties of Nickel(II) Complexes Containing Phosphine-(Amine or Quinoline)-Type Hybrid Ligands and a Nickel(I) Complex Bearing 8-(Diphenylphosphino)quinoline," *European Journal of Inorganic Chemistry*, in press.

[2] Refat M. Hassan, Doaa A. Abdel-Kader, Saddek M. Ahmed, Ahmed Fawzy, Ishaq A. Zaafran, Basim H. Asghar, Hideo D. Takagi, "Acid-Catalyzed Oxidation of Carboxymethyl Cellulose. Kinetics and Mechanism of Permanganate Oxidation of Carboxymethyl Cellulose in Acid Perchlorate Solutions, *Catalysis Commun.*, 11, 611-615 (2010).

[3] Kaori Aoki, Toshimitsu Goshima, Yohei Kozuka, Yukiko Kawamori, Noboru Ono, Yoshio Hisaeda, Hideo D. Takagi and Masahiko Inamo, "Electron transfer reaction of porphyrin and porphycene complexes of Cu(II) and Zn(II) in acetonitrile," *Dalton Trans.*, 119-125 (2009).

[4] Chiaki Miyamoto, Kazunori Suzuki, Satochi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi and Koji Ishihara, Kinetic Evidence for high reactivity of 3-nitrophenylboric acid compare to its conjugate boronate in reactions with ethylene and propylene glycols, *Inorg. Chem.*, 47, 1417-1419 (2008).

[5] Eiko Nakano, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi and Koji Ishihara, "Optimization of conditions for the determination of boron by a ruthenium(II) complex having diol moiety: a mechanistic study," *Talanta*, 74, 533-538 (2008).

[6] Satoshi Iwatsuki, Shihoko Nakajima, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara, "Which Is Reactive in Alkaline Solution,

Boronate Ion or Boronic Acid ?

- Kinetic Evidence for Reactive Trigonal Boronic Acid in Alkaline Solution -,” Inorg. Chem., 46, 354-356 (2007).

[7] Sumitaka Itoh, Kyoko Noda, Ryouhei Yamane, Nobuyuki Kishikawa, and Hideo D. Takagi*, “First Investigation at Elevated Pressures to Confirm Exact Nature of the Gated Electron Transfer Systems: Volume Profiles of the Gated Reduction Reaction and Non-Gated Reverse Oxidation Reaction Involving $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{solvent})]^{2+}/[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ Couple (dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline),” Inorg. Chem., 46, 1419-1425 (2007).

[8] Takayoshi Suzuki, Katsuhiko Fujiwara, Hideo D. Takagi, and Kazuo Kashiwabara, “Preparation and Characterization of Mixed-Ligand Cobalt(III) Complexes Containing (3-Aminopropyl)dimethylphosphine (pdmp). Conformation of the Six-Membered pdmp Chelate Ring,” Dalton Trans., 308-319 (2007).

[学会発表] (計 3 件)

[1] Masahiko Inamo¹, Kaori Aoki¹, Toshimitsu Goshima¹, Yohei Kozuka¹, Yukiko Kawamori¹, Noboru Ono², Yoshio Hisaeda³, Hideo D. Takagi⁴, “Electron Transfer Reaction of Porphyrin and Porphycene Complexes of Cu(II) and Zn(II) in Acetonitrile,” 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry, July 25 – 30, Nagoya, Jpn. July 25 – 30 (2009).

[2] Akihito Asano, Kinuko Sanma, and Hideo D. Takagi, “Toward Unified Understanding of Gated Phenomena Exhibited by Various Copper (II)/(I) Couples,” 1st GCOE International Symposium on Elucidation and Design of Materials and Molecular Function, Nagoya Univ., Jan 13-14 (2009).

[3] Kyoko Noda^{a,b}, Hiroshi Yamaguchi^a, Ryohei Yamane^a, Yasuhisa Ikeda^b, Koji Ishihara^c, Masahiko Inamo^d, Tsutomu Asano^c, and Hideo D. Takagi^a, “Slow Change in the Orientation of the Component Ions of Molecular Liquids as Observed by the Retardation of Simple Isomerization Processes,” Joint Conference of JMLG/EMLG 2007 and 30th Symposium on Solution Chemistry of Japan, Fukuoka Nov.21-25 (2007).

[図書] (計 1 件)
量子論に基づく無機化学 (名古屋大学出版会)
高木 秀夫 単著 (2010).

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

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

○取得状況 (計 0 件)

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

[その他]
ホームページ等

6. 研究組織
(1) 研究代表者
高木 秀夫 (Hideo D. Takagi)
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

(2) 研究分担者
()

研究者番号 :

(3) 連携研究者
()

研究者番号 :