

## 別紙 4

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 イオン液体中における金属錯体間の電子移動反応の観測に基づく  
電荷を有する金属錯体の近傍におけるイオン液体の緩和挙動の研究

氏 名 間部拓哉

## 論 文 内 容 の 要 旨

## 1. 緒言

イオン液体とは、室温で液体状態の塩であり、非常に低い蒸気圧、広い電位窓、高いイオン電導性および高い粘性などの通常の分子性液体にはない特徴をもつ。また、液体相を示す温度範囲が非常に広いこと、広範囲で温度を変化させた実験を行なうことができる。さらに、水と混じりあわない性質を持つものも多く、再利用を目的としたグリーンケミストリーへの展開が期待されているが、その化学的挙動に関しては未知な部分も多い。

本研究では、酸化剤と還元剤の接触会合体内の分極状態の変化によって反応の活性化障壁が支配される電子移動反応をイオン液体中で観測し、反応の活性化過程における電荷を有する(もしくは分極した)接触会合体の周囲のイオン液体の緩和挙動を明らかにすることを目的として研究を行った。

## 2. 実験

本研究ではイオン液体は 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(R=butylpentyl,hexyl)を使用した。イオン液体の合成は、メタセシス法により行った。

これらのイオン液体中では、アニオン濃度が非常に大きいため、 $[\text{Rh}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 錯体のような二座配位子を有する錯体は徐々に分解された。そこで、イオン液体中での電子移動反応の観測は、イオン液体中でも安定に存在する  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体 (TPP=5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  錯体 (sep=sepulchrate=1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosane) を用いて行った。

イオン液体中でのこれらの金属錯体の電子移動過程の観測は、電気化学測定および電子移動反応速度測定により行った。イオン液体は通常の分子性溶媒とは異なり、非常に粘性が大きいため、反応溶液の混合に時間を要する。そのため、ストップフロー法のような 2 種類の溶液の高速混合による反応速度測定法は使用できない。したがって、本研究における金属錯体間の電子移動反応速度の測定は、溶液の混合が必要ないフラッシュホトリシス法により  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  の三重項励起状態の  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動を 3 種類

のイオン液体(BMIM,PMIM,HMIM)およびアセトニトリル中で観測することにより行った。

### 3.結果と考察

電気化学測定および反応速度測定の結果から電荷を有する金属錯体の近傍(電子移動反応の反応前駆体および後駆体も含む)および電極表面においてはイオン液体分子が解離していることが示唆された。解離したイオン液体のカチオン部位とアニオン部位は金属錯体の周囲ではイオン対として存在しており、対となるイオン(アニオンまたはカチオン)を協奏的に交換しながら挙動していると考えられる[1,2]。

観測された電子移動反応の拡散の寄与を補正した二次速度定数は、298K でアセトニトリルおよびイオン液体 BMIM、PMIM、HMIM 中においてそれぞれ  $1.88 \times 10^9, 3.65 \times 10^7, 2.63 \times 10^7, 2.01 \times 10^7 \text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  であった。

アセトニトリル及びイオン液体中において観測された二次速度定数の常用対数をそれぞれの溶媒の粘度の常用対数に対してプロットすると傾きは-0.84 となった。しかし、イオン液体中で観測された速度定数のみを用いて同様のプロットを行うと傾きはより大きい-4.1 となった。

イオン液体中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応速度の測定結果を Ratner-Levine の交差関係式と Marcus の交差関係式に基づいて詳細に解析することで、推定された反応の活性化自由エネルギーの外圏成分  $\Delta G^*_{\text{os}}(\text{solv}-1)_{\text{total}}$  は  $\text{BMIM} < \text{PMIM} < \text{HMIM}$  の順で増加しており、イオン液体の誘電率としてバルクでの値を用いて Marcus 理論により計算した外圏成分( $\text{BMIM} > \text{PMIM} > \text{HMIM}$ )とは逆の傾向を示した。この結果から、電荷を有する(あるいは分極した)金属錯体/接触会合体の近傍においてイオン液体の解離が誘起され、その結果として溶媒物性(誘電率や屈折率)がバルクのイオン液体から変化する(イオン液体の屈折率がわずかに減少し、誘電率が増加する)という結論を得た。

このように電荷を有する金属錯体(反応前駆体および後駆体も含む)の近傍における溶媒(イオン液体)の誘電率および屈折率がバルクのイオン液体とは異なるため、イオン液体の誘電率及び屈折率としてバルクの値を用いて計算を行なった場合には、反応速度定数の Pekar factor に対する依存性は、観測されないと考えられる。

[1] K. Baba, H. Ono, E. Itoh, S. Itoh, K. Noda, T. Usui, K. Ishihara, M. Inamo, H. D. Takagi, and T. Asano, *Chem. Eur. J.*, **12**, 5328 (2006)

[2] K. Nakamura, and T. Shikata, *ChemPhysChem*, **11**, 285 (2010)