

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

間部拓哉

## 目次

### 第 1 部

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

1. 緒言	
1-1. 溶液内における電子移動反応	7
1-2. 交差関係	8
1-3. 研究の目的	12
2. 実験	
2-1. 試薬	16
2-1-1. アセトニトリル(AN)	16
2-1-2. 1-methylimidazole	16
2-1-3. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiNTf <sub>2</sub> )	16
2-1-4. テトラフルオロホウ酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム(TBABF <sub>4</sub> )	16
2-1-5. 過塩素酸テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウム(TBAP)	16
2-1-6. その他の試薬	16
2-2. 合成	17
2-2-1. イオン液体の合成	17
(1) 1-butyl-3-methylimidazolium chloride(BMIMCl)	17
(2) 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(BMIMNTf <sub>2</sub> )	17
(3) 1-pentyl-3-methylimidazolium chloride(PMIMCl)	18
(4) 1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PMIMNTf <sub>2</sub> )	18
(5) 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride(HMIMCl)	18
(6) 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(HMIMNTf <sub>2</sub> )	19
2-2-2. 錯体の合成	19
(1) [Co(sep)](NTf <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> 錯体	19

(2) $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$ 錯体	20
2-3. 測定	20
2-3-1. 紫外可視吸収スペクトル測定	20
(1) BMIMNTf <sub>2</sub> 中における吸収スペクトルの測定	20
(2) BMIMNTf <sub>2</sub> 中における吸光度の時間変化の測定	21
(3) アセトニトリルおよびメタノール中における吸収スペクトルの測定	21
2-2-2. 電気化学測定	21
(1) サイクリックボルタモグラム(CV)測定	21
(2) 限界電流の測定	22
2-2-3. 時間分解吸光分光法による $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の 光電子移動反応の観測	22
(1) BMIMNTf <sub>2</sub> 中における $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の 光電子移動反応の過渡的な吸収スペクトルの測定	23
(2) BMIMNTf <sub>2</sub> 中における $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の 光電子移動反応の反応速度測定	23
(3) アセトニトリル中およびイオン液体 PMIMNTf <sub>2</sub> ・HMIMNTf <sub>2</sub> 中における $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の光電子移動反応の反応速度測定	23
2-2-4. 元素分析	24
2-2-5. <sup>1</sup> H-NMR 測定	24
2-2-6. 屈折率	24
3. 結果と考察	
3-1. 紫外可視吸収スペクトル測定	25
3-2. 電気化学測定	35
3-2-1. サイクリックボルタモグラム(CV)測定	35
3-2-2. 限界電流の測定	56
3-2-3. 考察	57
3-3. $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 間の電子移動反応	67
3-3-1. 時間分解吸光分光法による $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の 光電子移動反応の観測	67
3-3-2. 考察	101
4. まとめ	113

## 第2部

### 新規 $P_2N_1$ 三座配位子およびその $Fe(II)$ 錯体の合成とキャラクタリゼーション

#### 1. 緒言

1-1. ホスフィンおよびその誘導体の配位化学	116
-------------------------	-----

1-2. 研究の目的	117
------------	-----

#### 2. 実験

2-1. 試薬	119
---------	-----

2-1-1. テトラヒドロフラン(THF)	119
-----------------------	-----

2-1-2. ジエチルエーテル	119
-----------------	-----

2-1-3. 水	119
----------	-----

2-1-4. テトラ- <i>n</i> -ブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩(TBAPF <sub>6</sub> )	119
---	-----

2-1-5. その他の試薬	119
---------------	-----

2-2. 配位子の合成	119
-------------	-----

2-2-1. ジフェニルホスフィン	119
-------------------	-----

2-2-2. 2,6-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ピリジン(PpyP)配位子	120
---	-----

2-2-3. トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II)	120
----------------------------	-----

2-2-4. $[Fe(PpyP)_2](CF_3SO_3)_2$ 錯体	120
--------------------------------------	-----

2-2-5. ビス(ジメチルホスフィノエチル)アミン(PNP)配位子	120
------------------------------------	-----

2-2-6. $[Fe(PNP)_2](PF_6)_2$ 錯体	121
---------------------------------	-----

2-3. 測定	121
---------	-----

2-3-1. X線結晶構造解析	121
-----------------	-----

2-3-2. 紫外可視近赤外吸収スペクトル	121
-----------------------	-----

2-3-3. 拡散反射スペクトル	121
------------------	-----

2-3-4. 電気化学測定	122
---------------	-----

#### 3. 結果

3-1. X線結晶構造解析	123
---------------	-----

3-2. 紫外可視近赤外吸収スペクトル	127
---------------------	-----

2-3. 拡散反射スペクトル	127
----------------	-----

3-4. 電気化学測定	128
-------------	-----



4. 考察	
4-1. X 線結晶構造解析	131
4-2. 紫外可視近赤外吸収スペクトル	132
4-3. 電気化学測定	137
5. まとめ	139
参考文献	140
謝辞	146
副論文	
参考論文	

## 第 1 部

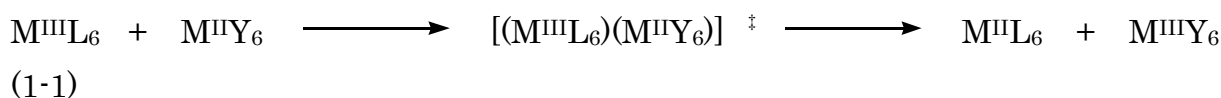
イオン液体中における金属錯体間の電子移動反応  
の観測に基づく電荷を有する金属錯体の近傍にお  
けるイオン液体の緩和挙動の研究

## 1.緒言

### 1-1.溶液内における電子移動反応

電子移動反応は化学種間で一つ以上の電荷/電子の移動を伴う反応である。電子移動反応は自然界で観測される様々な化学反応の中でも最も基本的な反応の一つであり、生物学的あるいは工業的な諸過程において中心的な役割を担っている。

電子移動反応を統一的に理解しようという本格的な試みは、1950年代後半から R.A.Marcus により遷移状態理論と電磁気学の理論を用いて始められ[1,2]、その後、半量子論的アプローチを含めて新しい展開や改良が加えられて現在に至る[3-5]。また、1950年代 Taube によって電子移動反応は活性化状態における化学種間の架橋構造の有無により内圏型電子移動反応と外圏型電子移動反応に分類された[6,7]。内圏型電子移動反応とは、遷移状態において酸化剤と還元剤の第一配位圏で少なくとも一つ以上の配位子が架橋し、架橋配位子が介在して電子移動反応が進行するものである[8]。一方、外圏型電子移動反応とは、反応過程において一般的に反応の前後で酸化剤と還元剤の配位構造が保持されており、反応中に金属間で架橋構造を有しない。従って外圏型電子移動反応は、次式のような簡単な式で表すことができる。



先に述べたマーカス理論は外圏型反応に関するものである。一般的に化学反応の速度を理論的に予見することは難しいが、外圏型電子移動反応は、反応の活性化障壁について定量的な解明が進んでいる数少ないカテゴリーの反応であり、溶液内の複合的反応の機構を研究する上で有力な指標となる反応系の一つである。

溶液内の外圏型電子移動反応は、内圏構造変化と外圏構造変化に必要なエネルギーの和が活性化障壁を形成しこれらの構造変化が協奏的に起こることによって進行する。そのため、外圏型電子移動反応の活性化障壁 $\Delta G^*$ は内圏構造変化と外圏構造変化に必要なエネルギーの和としてあらわされる(式(1-2))。

$$\Delta G_{total}^* = \Delta G_{OS}^* + \Delta G_{IS}^* + \Delta G_{Fuoss}^* \quad (1-2)$$

右辺の各項は、それぞれ外圏、内圏構造変化に対応する活性化障壁の大きさであり、最後の項は無限遠から酸化剤と還元剤(通常はともに電荷を有する)を反応距離まで接近させる(接触会合体を形成する)ために必要な古典的ポテンシャルである。接触会合

体は溶媒分子を挟むこと無く反応種どうしが溶媒和されたものである。

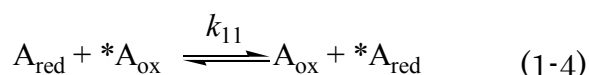
電子移動反応における内圏構造変化とは、酸化剤と還元剤の会合体(接触会合体)の内部で酸化剤と還元剤がそれぞれ電子移動に最も適した構造になるために必要な化学結合長の伸縮を行なう過程をさす。遷移金属錯体では、おもに金属と配位原子間の距離の調整に対応し、その時間スケールは  $10^{-12}$  秒程度である。内圏構造変化に対応する活性化障壁の大きさは、錯体内の金属と配位原子間の結合長の変化と結合の強さ(力の定数)で表現される。外圏構造変化とは接触会合体をとりまく溶媒構造の最適化に対応する。内圏の活性化によって構造最適化された分子/イオンの対は、基底状態とは異なる分極を有する 경우가ほとんどである。したがって、電子移動に最適な内圏構造に呼応した外圏構造変化が接触会合体の外側でおこり、これらの環境が整った瞬間に非常に速い速度で電子移動は進行する。通常分子性溶媒における外圏構造変化の時間スケールは  $10^{-10}$ ~ $10^{-12}$  秒で、内圏構造変化の時間スケールよりも一桁程度遅い。外圏構造変化に対応する活性化障壁の大きさは、反応物を剛体球として取り扱うことで、分極理論に基づく考察から予測することができる。

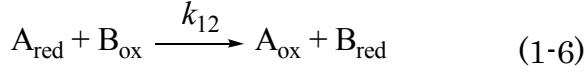
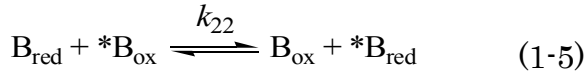
## 1-2. 交差関係

中心金属の電荷のみが異なる金属錯体間の電子移動反応(自己交換反応)は、式(1-3)のように表現できる。



式(1-3)で示されるような自己交換反応速度の測定は、NMR スペクトルあるいは EPR スペクトルを用いた化学交換による線広幅化法、安定同位体元素を用いた同位体標識法、および光学活性な錯体については旋光度の時間変化の追跡などから求めることができる[9-12]。しかし、反応物の安定性や測定のタイムスケールなどの要因により、これらの手法を用いて測定可能な反応系は限定されている。このような場合、ストップフロー法などを用いた測定から得られた交差反応の速度定数( $k_{12}$ )を用いて、交差関係式から自己交換反応速度定数を決定する方法が一般的に用いられている。





ここで、 $A_{\text{ox}}$  および  $A_{\text{red}}$ 、 $B_{\text{ox}}$  および  $B_{\text{red}}$  はそれぞれ化学種 A および B の酸化体および還元体である。また、 $k_{11}$  および  $k_{22}$  はそれぞれ化学種 A および B の自己交換反応速度定数を示しており、 $k_{12}$  は化学種 A と B との間の交差反応の反応速度定数である。Marcus は、式(1-4)~(1-6)で示したそれぞれの反応の再配列自由エネルギーに対して、式(1-7)で表す関係が成立すると仮定し、交差反応の活性化自由エネルギーが自己交換反応の活性化自由エネルギーによって式(1-8)で表されることを導いた( $\lambda$ は反応の本質的活性化障壁と呼ばれる量であり、反応の活性化自由エネルギー $\Delta G^*$ と $\Delta G^*=(1/4)\lambda$ の関係にある)。

$$\lambda_{12} = \frac{1}{2}(\lambda_{11} + \lambda_{22}) \quad (1-7)$$

$$\Delta G_{12}^* = \frac{1}{2}(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^*) \left( 1 + \frac{\Delta G_{12}^\circ}{2(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^*)} \right)^2 \quad (1-8)$$

後に Ratner と Levine は、熱力学的な考察から同様の交差関係を導き、Marcus の交差関係式の成立に際して電子移動反応が外圏型機構で進行すること、Franck-Condon の原理、断熱的電子移動反応であることが必要条件ではないことを明らかにした[13]。式(1-6)に示した交差反応は、反応物が接近することで反応前駆体 $[A_{\text{red}}^\ddagger \cdot B_{\text{ox}}^\ddagger]$ を形成し、その反応前駆体中で電子移動反応が進行することで後駆体 $[A_{\text{ox}}^\ddagger \cdot B_{\text{red}}^\ddagger]$ を形成し、さらに生成物への分解が進行すると考えることができる。この際に、Ratner および Levine は、前駆体ならびに後駆体中において、 $A_{\text{red}}^\ddagger$ 、 $B_{\text{ox}}^\ddagger$ 、 $A_{\text{ox}}^\ddagger$  および  $B_{\text{red}}^\ddagger$  はそれぞれ独立した熱力学的性質を有していると仮定した。つまり、この仮定はそれぞれの(活性化状態にある)化学種は、前駆体中においても後駆体中においてもそれぞれの反応相手と特別な相互作用を起こさないことを意味している。そのような条件下では前駆体と後駆体の自由エネルギーに次式の関係が成立する(式(1-9))。

$$G^{\circ}(A_{\text{red}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{ox}}^{\ddagger}) = G^{\circ}(A_{\text{ox}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{red}}^{\ddagger}) \quad (1-9)$$

また、反応の全体の自由エネルギーは式(1-10)で表すことができる。

$$\Delta G_{12}^{\circ} = G^{\circ}(A_{\text{ox}}) + G^{\circ}(B_{\text{red}}) - G^{\circ}(A_{\text{red}}) - G^{\circ}(B_{\text{ox}}) \quad (1-10)$$

さらに、自己交換反応の場合と交差反応の場合において、活性化状態にある化学種の自由エネルギーが同じであると仮定すると、式(1-11)~(1-13)で示したそれぞれの反応に対する反応の活性化自由エネルギーは以下のように表すことができる。

$$\Delta G_{11}^* = G^{\circ}(A_{\text{red}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(A_{\text{ox}}^{\ddagger}) - G^{\circ}(A_{\text{red}}) - G^{\circ}(A_{\text{ox}}) \quad (1-11)$$

$$\Delta G_{22}^* = G^{\circ}(B_{\text{red}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{ox}}^{\ddagger}) - G^{\circ}(B_{\text{red}}) - G^{\circ}(B_{\text{ox}}) \quad (1-12)$$

$$\Delta G_{12}^* = G^{\circ}(A_{\text{red}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{ox}}^{\ddagger}) - G^{\circ}(A_{\text{red}}) - G^{\circ}(B_{\text{ox}}) \quad (1-13)$$

ここで、式(1-13)を2倍し、式(1-9)を代入することで、式(1-14)が得られる。

$$\begin{aligned} 2\Delta G_{12}^* &= G^{\circ}(A_{\text{red}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{ox}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(A_{\text{ox}}^{\ddagger}) + G^{\circ}(B_{\text{red}}^{\ddagger}) \\ &\quad - 2G^{\circ}(A_{\text{red}}) - 2G^{\circ}(B_{\text{ox}}) \end{aligned} \quad (1-14)$$

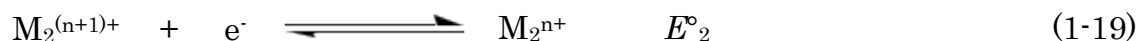
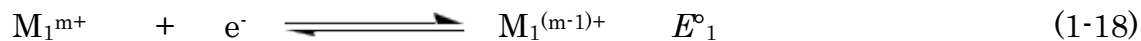
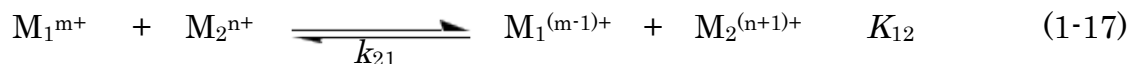
さらに式(1-10)を代入し、整理して式(1-11)、(1-12)を代入することで自由エネルギーに関する交差関係が得られる。

$$\Delta G_{12}^* = 1/2(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^* + \Delta G_{12}^{\circ}) \quad (1-15)$$

ここで、化学種の電荷と粘度を反映した化学種間の衝突頻度  $Z_{ij}$  を仮定することで、反応の活性化自由エネルギー  $\Delta G_{ij}^*$  と速度定数  $k_{ij}$  は式(1-16)で関連付けられる( $i, j=1$  または  $2$ )。

$$k_{ij} = Z_{ij} \exp(-\Delta G_{ij}^*/RT) \quad (1-16)$$

式(1-17)の電子移動反応の平衡定数  $K_{12}$  は、各錯体の酸化還元電位  $E^{\circ}_1$  および  $E^{\circ}_2$  を用いて式(1-20)から決定することができる。



$$\Delta G^{\circ}_{12} = -RT \ln K_{12} = -F(E^{\circ}_1 - E^{\circ}_2) \quad (1-20)$$

式(1-16)と式(1-20)を用いることで、式(1-15)は速度定数を用いて式(1-21)のように表現できる。

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}F_{12}} \quad F_{12} = Z_{12}^2/Z_{11}Z_{22} \quad (1-21) \quad \text{Ratner-Levine 式}$$

また、式(1-15)に対して反応前駆体生成の静電的相互作用を考慮に入れることで、交差反応の速度定数  $k_{12}$  は、自己交換反応速度定数  $k_{11}$ 、 $k_{22}$  および交差反応の平衡定数  $K_{12}$  によって、式(1-22)で表すことができる。

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}fW_{12}} \quad (1-22) \quad \text{Marcus-Sutin 式}$$

$$\ln f = \frac{[\ln K_{12} + (w_{12} - w_{21})/RT]}{4[\ln(k_{11}k_{22}/Z_{11}Z_{22}) + (w_{11} + w_{22})/RT]}$$

$$W_{12} = \exp\left(-\frac{w_{12} + w_{21} - w_{11} - w_{22}}{2RT}\right)$$

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{D_s \sigma (1 + \beta \sigma \sqrt{I})}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{8\pi N e^2}{1000 D_s k_B T}}$$

ここで、 $w_{ij}$ および $Z_{ii}$ はそれぞれ電子移動反応を起こす化学種が最近接距離( $\sigma$ )まで接近するのに必要な静電的な仕事量および各化学種の中の衝突頻度( $\approx 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )を示している[4]。

Ratner および Levine によると式(1-15)が成立するための条件は、(1)着目した反応物の活性化過程が反応相手によって影響されないこと、(2)活性化状態は自己交換反応と交差反応において同じであることの二点である。このことから、式(1-22)において示される関係は、外圏型電子移動反応の速度定数のみならず、内圏型機構を含むあらゆる反応機構へと適用できることが明らかとなっている[14,15]。

### 1-3.研究の目的

イオン液体とは、常温溶融塩とも呼ばれる室温で液体状態の塩で、通常の分子性液体にはない以下の特徴をもつ[16-19]。(a)液体相を示す温度範囲が非常に広いため、広範囲で温度を変化させた実験を行なうことができるし、(b)蒸気圧が非常に低く真空下でも蒸発しないため、液体と真空の界面が存在する。また(c)広い電位窓ならびに高いイオン伝導性を有するため、非電解質から電解質まで様々な化学種を溶解することができ、一般的には(d)非常に高い粘性を有しているので、目的に応じた反応系を簡便に構築することが可能になると考えられている。さらに、(e)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。

当研究室では、これまでにイオン液体(1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, R=butyl, pentyl, hexyl) 中における azobenzene(AB)および 4-dimethylamino-4'-nitroazobenzene(DNAB)の E-Z 熱異性化反応の速度論的研究[20]を行い、AB の異性化反応は非分極性の遷移状態を経る反転機構により進行し、速度定数がほぼ溶媒の性質に依存しない(通常の有機溶媒中で観測した結果と一致する)ことを明らかにした。一方で、イオン液体中における DNAB の熱異性化反応の速度定数およびアレニウスプロットの頻度因子は、実験に使用したイオン液体とほぼ同じ誘電率を有する分子性溶媒の場合と比較して、大きく減少していた。この反応は、分極した遷移状態を経る回転機構によって進行するので、小さい頻度因子( $10^4 \sim 10^7 \text{ s}^{-1}$ )が観測された理由は、活性化の過程において分極した遷移状態



を安定化するためにイオン液体のカチオン部位およびアニオン部位のゆっくりとした再配列が生じるためであると考えられる。

本研究では、分極したもしくは電荷を有する化学種の近傍におけるイオン液体の振る舞いをより詳細に検討するために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を試みた(電子移動反応はその活性化過程における溶媒の再配列を解析するための理論が確立されているため[21-28])。

しかし、イオン液体中で金属錯体間の電子移動反応の観測を行うためには2つの課題が存在する。(1)1点目の問題点はイオン液体中での金属錯体の不安定性である。本論文のイオン液体の吸収スペクトルの測定結果に示したように、イオン液体中においては、二座配位子を有する置換不活性な金属錯体でもイオン液体中では不安定であり、徐々に分解されることがわかっている。これは、イオン液体中においては金属錯体の近傍においてイオン液体を構成するアニオン部位の濃度が非常に大きいためであると考えられる。(2)2点目の問題点は、イオン液体中における電子移動反応の観測方法である。イオン液体は非常に粘度が大きいため、溶液の混合に要する時間が長く、ストップフロー法のような溶液の高速混合による反応速度測定法は利用できない。また、NMRを用いた線広幅化法による測定法は、イオン液体を構成する原子に由来のシグナルの強度が非常に大きくなるので、金属錯体の中心金属によるシグナルを観測する方法に限られる。そのため、イオン液体中における均一系での電子移動反応の研究はEPR法を用いた方法やレーザーフラッシュホトリシス、放射光分解を用いて行われている[29-32]。一方で、イオン液体中の不均一系での電子移動反応については電気化学測定によるものが報告されている[33-36]。電極電子移動反応の速度定数の次元は  $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$  であり、均一系での電子交換速度定数と直接比較することは困難であるので、不均一系での速度定数を均一系での反応を扱うマークス理論により詳細に解析することはほぼ不可能である[22]。イオン液体中における均一系での電子移動反応では、Gramppらによる小さい有機分子とそのカチオンラジカル間の電子交換反応(たとえば、TCNE/TCNE<sup>+</sup>対)をEPR法によって観測したものが報告されている[32]。

Gramppらは観測された自己交換反応の速度定数を詳細に解析し、ILの屈折率や誘電率としてバルクの値を適用した場合、速度定数がPekar factor依存性を示さないと結論している。しかし、このような結論は「反応の活性化自由エネルギーは溶媒のPekar-factorを示すか」という疑問に固執しすぎたために得られたものである。

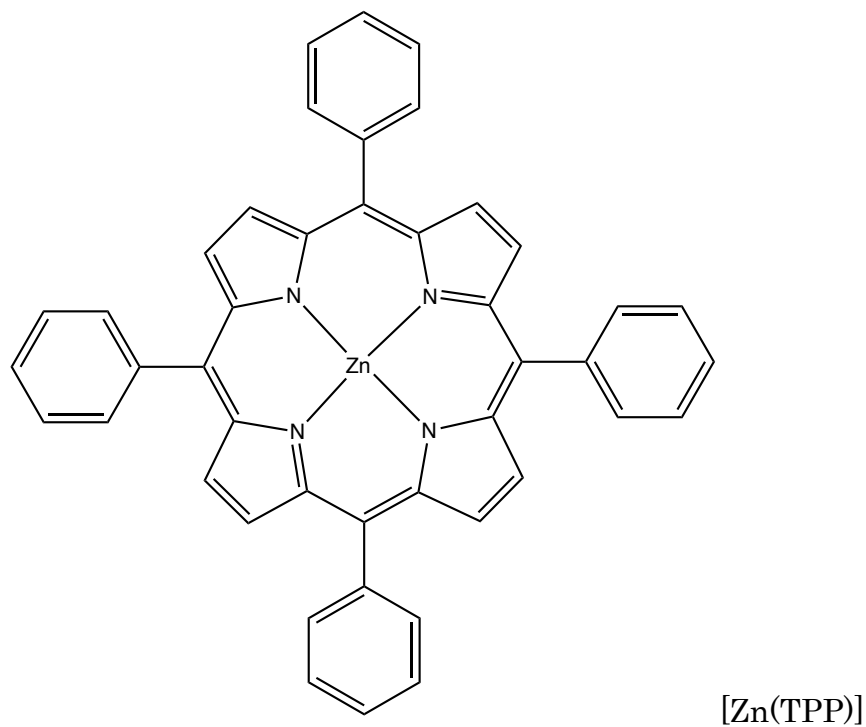
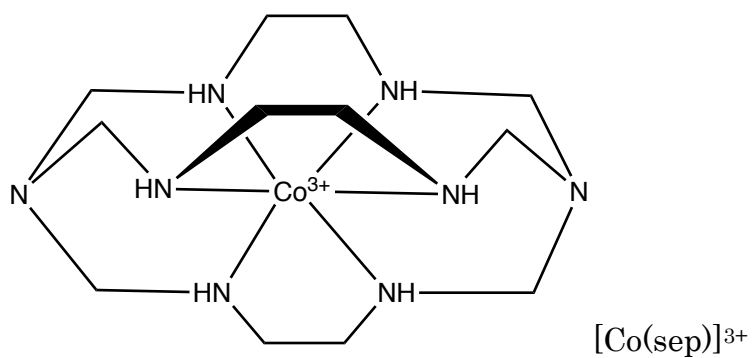
本研究では、イオン液体中でも安定に存在する[Zn(TPP)]錯体と[Co(sep)]<sup>3+</sup>錯体[37]( TPP = 5, 10, 15, 20-tetraphenyl porphyrin、sep = sepulchrane = 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosane)を用いて、これまでに報告されて

いないイオン液体中における均一系での金属錯体間の電子移動反応の観測を行った。観測は、溶液の混合を必要としないレーザー励起フラッシュホトリシスによって[Zn(TPP)]錯体の三重項励起状態[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応と電子移動により生成した[Co(sep)]<sup>2+</sup>錯体と $\pi$ -カチオンラジカル[Zn(TPP)]<sup>+</sup>間の逆電子移動反応を観測することにより行った。得られた活性化自由エネルギー(活性化ギブスエネルギー)を詳細に検討することで、ILの構造と電子移動反応の活性化過程での外圏緩和に関する知見から電荷をもったイオンの周囲におけるIL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。

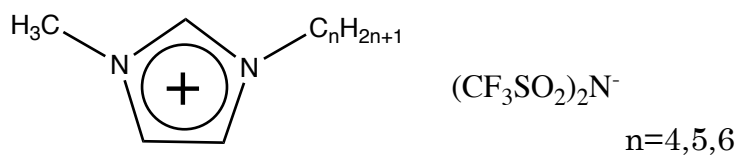
本研究では、イオン液体は1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(R=butyl,pentyl,hexyl)を使用した。本研究で使  
用したイオン液体と金属錯体を図 1-3-1 に示した。

図 1-3-1. 本研究で使した金属錯体とイオン液体

(a) 本研究で使した金属錯体



(b) 本研究で使したイオン液体



## 2.実験

### 2-1.試薬

#### 2-1-1.アセトニトリル(AN)

アセトニトリル(和光純薬、試薬特級)は常圧蒸留して精製したものを、アルゴンで30分以上脱気してから測定に使用した。

#### 2-1-2.1-methylimidazole

1-methylimidazole(東京化成、EP)は、減圧蒸留したものをイオン液体の合成に使用した(減圧度 2-3mmHg, 39℃)。

#### 2-1-3. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiNTf<sub>2</sub>)

LiNTf<sub>2</sub> (fluorochem)は、真空オーブンで 80 -120℃で 19 時間以上真空乾燥したものを測定に使用した。

#### 2-1-4. テトラフルオロホウ酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBABF<sub>4</sub>)

TBABF<sub>4</sub>(東京化成、GR)は酢酸エチル(和光純薬、試薬特級)により 2 回再結晶し、真空乾燥したものを使用した。

#### 2-1-5. 過塩素酸テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBAP)

TBAP(東京化成、GR)は酢酸エチル(和光純薬、試薬特級)により 2 回再結晶し、真空乾燥したものを使用した。

#### 2-1-6.その他の試薬

その他の試薬は入手しうる最高純度のものを使用した。

## 2-2.合成

### 2-2-1.イオン液体の合成

イオン液体 1-R-3-methylimidazolium chloride および 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(R=butyl,pentyl,hexyl)の合成は文献[20,38]の方法に基づいて行った。

#### (1)1-butyl-3-methylimidazolium chloride(BMIMCl)

1-chlorobutane(東京化成、GR)80.9g(0.874mol)と減圧蒸留した 1-methylimidazole(東京化成、EP)32.4g(0.395mol)の混合溶液におよそ 0.5g の活性炭(ナカライテスク)を加え、119-120℃で 18 時間加熱還流した。反応溶液を冷ましてからアセトニトリル(和光純薬、試薬特級)を加えてろ過し、活性炭を取り除いた。減圧下で溶媒を除去してから、64-69℃で 2 時間真空乾燥した。収量は 66g、収率は 96%であった。

#### (2)1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(BMIMNTf<sub>2</sub>)

1-butyl-3-methylimidazolium chloride66g(0.38mol)をアセトン(和光純薬、試薬特級)100mL に溶かした。

ここに lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(東京化成)109g(0.38mol)とアセトン 100mL を加えた。反応容器をアルミホイルでつつみ遮光してから 24 時間攪拌した。析出した白色固体をセライト(和光純薬)上でろ過して除去し、減圧下でろ液を濃縮した。析出した白色固体をろ過して取り除き、反応容器とろ過した固体をジクロロメタン(和光純薬)で洗い込んだ。ろ液を減圧下で濃縮してから、100mL の蒸留水で洗浄した(3 回)。

減圧下で溶媒を除去してからヘキサン(和光純薬、試薬特級):酢酸エチル(和光純薬、試薬特級)=2:1 の混合溶媒 40mL で 3 回洗浄した。減圧下で溶媒を除去してから 200mL のアセトンにイオン液体を溶かし、中性の活性アルミナ(Merck)を充填したカラムを通した。アセトンを減圧下で除去してから 63-65℃で 3.5 時間真空乾燥した。収量は 112.8g、収率は 71%であった。

<sup>1</sup>H-NMR(chloroform-d<sub>1</sub>): δ = 8.74 ppm (s, 1H; NCHN), 7.32 ppm (m, 2H; NCHCHN), 4.17 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>), 3.94 ppm (s, 3H; CH<sub>3</sub>N), 1.85 ppm (q, J = 7.5 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 ppm (sext, J = 7.4 Hz, 2H; N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.96 ppm (t, J = 7.6 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>)。

BMIMNTf<sub>2</sub> の元素分析:理論値(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)%は、C 28.64, N 10.02, H 3.61 であ

り、実測値%は C 28.63, N 9.72, H 3.65 であった。

### (3) 1-pentyl-3-methylimidazolium chloride (PMIMCl)

1-chloropentane(東京化成、GR)67.6g(0.616mol)と減圧蒸留した 1-methylimidazole(東京化成、EP)23.2g(0.283mol)の混合溶液におよそ 0.5g の活性炭(ナカライテスク)を加え、112-113℃で 17 時間加熱還流した。反応溶液を冷ましてからアセトニトリル(和光純薬、試薬特級)を加えてろ過し、活性炭を取り除いた。減圧下で溶媒を除去してから、61-62℃で 2.5 時間真空乾燥した。収量は 51g、収率は 96%であった。

### (4) 1-pentyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PMIMNTf<sub>2</sub>)

1-pentyl-3-methylimidazolium chloride 51g(0.270mol)をアセトン(和光純薬、試薬特級)100mL に溶かした。

ここに lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(東京化成)77.5g(0.270mol)を加えた。反応容器をアルミホイルでつつみ遮光してから 24 時間攪拌した。析出した白色固体をセライト(和光純薬)上でろ過して除去し、減圧下でろ液を濃縮した。

得られたイオン液体を 60mL のジクロロメタン(和光純薬)に溶かしてから析出した白色固体をろ過して取り除いた。反応容器とろ過した固体をジクロロメタンで洗い込んだ。得られたろ液を 70mL の蒸留水で洗浄した(2 回)。

減圧下で溶媒を除去してからヘキサン(和光純薬、試薬特級):酢酸エチル(和光純薬、試薬特級)=2:1 の混合溶媒 30mL で 3 回洗浄した。減圧下で溶媒を除去してから 150mL のアセトンにイオン液体を溶かし、中性の活性アルミナ(Merck)を充填したカラムを通した。アセトンを減圧下で除去してから 61-65℃で 2.25 時間真空乾燥した。収量は 77.1g、収率は 66%であった。

<sup>1</sup>H-NMR (chloroform-d<sub>1</sub>): δ = 8.76 ppm (s, 1H; NCHN), 7.29 ppm (m, 2H; NCHCHN), 4.16 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>), 3.94 ppm (s, 3H; CH<sub>3</sub>N), 1.87 ppm (q, J = 7.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.34 ppm (m, 4H; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.90 ppm (t, J = 6.8 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

PMIMNTf<sub>2</sub> の元素分析:理論値(C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)%は、C 30.49, N 9.70, H 3.95 であり、実測値%は C 30.45, N 9.38, H 3.99 であった。

### (5) 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride (HMIMCl)

1-chlorohexane(東京化成、EP)103.3g(0.856mol)と減圧蒸留した

1-methylimidazole(東京化成、EP)30.0g(0.365mol)の混合溶液におよそ 0.5g の活性炭(ナカライテスク)を加え、133-143℃で 17 時間加熱還流した。反応溶液を冷ましてからアセトニトリル(和光純薬、試薬特級)を加えてろ過し、活性炭を取り除いた。減圧下で溶媒を除去してから、24℃で 1 時間、64-67℃で 1.5 時間真空乾燥した。収量は 76.8g、収率は 104%であった。

#### (6)1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(HMIMNTf<sub>2</sub>)

1-hexyl-3-methylimidazolium chloride76.8g(0.379mol)をアセトン(和光純薬、試薬特級)100mL に溶かした。

ここに lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(東京化成)108.9g(0.379mol)とアセトン(和光純薬、試薬特級)50mL を加えた。反応容器をアルミホイルでつつみ遮光してから 24 時間攪拌した。析出した白色固体をセライト(和光純薬)上でろ過して除去し、減圧下でろ液を濃縮した。

得られたイオン液体を 100mL のジクロロメタン(和光純薬)に溶かしてから析出した白色固体をろ過して取り除き、反応容器とろ過した固体をジクロロメタンで洗い込んだ。ろ液を、100mL の蒸留水で洗浄した(2 回)。

減圧下で溶媒を除去してからヘキサン(和光純薬、試薬特級):酢酸エチル(和光純薬、試薬特級)=2:1 の混合溶媒 40mL で 3 回洗浄した。減圧下で溶媒を除去してから 200mL のアセトンにイオン液体を溶かし、中性の活性アルミナ(Merck)を充填したカラムを通した。アセトンを減圧下で除去してから 61-67℃で 3 時間真空乾燥した。収量は 146.6g、収率は 86%であった。

<sup>1</sup>H-NMR (chloroform-d<sub>1</sub>): δ = 8.79 ppm (s, 1H; NCHN), 7.29 ppm (m, 2H; NCHCHN), 4.17 ppm (t, J = 7.6 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>), 3.95 ppm (s, 3H; CH<sub>3</sub>N), 1.86 ppm (q, J = 7.3 Hz, 2H; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.33ppm (m, 6H; CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 ppm (t, J = 7.0 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>).

HMIMNTf<sub>2</sub> の元素分析:理論値(C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)%は、C 32.21, N 9.39, H 4.28 であり、実測値%は C 32.41, N 9.18, H 4.39 であった。

### 2-2-2.錯体の合成

[Zn(TPP)]錯体は、和光純薬から購入したものをそのまま使用した。

#### (1) [Co(sep)](NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 錯体

[Co(sep)]Cl<sub>3</sub>(Aldrich)0.5164g(1.14mmol)を 50mL ビーカーに量り取り、40mL の

蒸留水に溶かした。ここに 20mL の蒸留水に溶かした Silver bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(東京化成)1.3367g(3.45mmol)を加えると、白色沈殿が生成した。生成した沈殿をセライト(和光純薬)上でろ過し、エタノール(和光純薬、試薬特級)で 3 回洗い込んだ。得られたろ液をもう一度セライト上でろ過した。ろ液をエバポレータで減容してから冷凍庫で冷やした。室温でろ液を溶かしてから析出した固体を吸引ろ過により集め、ジエチルエーテル(和光純薬、試薬特級)で洗浄した。得られた橙色固体を真空乾燥した。収量は 1.0957g、収率は 81%であった。

[Co(sep)](NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub> の元素分析:理論値(C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>N<sub>11</sub>O<sub>12</sub>S<sub>6</sub>F<sub>18</sub>Co)%は、C 18.23, N 12.99, H 2.55 であり、実測値%は C 17.81, N 13.16, H 2.81 であった。C-F 結合を含む化合物の元素分析では、不完全な燃焼のために炭素に対して低い分析値を与え、また金属錯体中の窒素に対して大きい分析値を示す傾向があることが知られている[39]。そのため、この元素分析の結果は妥当性があると考えられる。

## (2)[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体[40]

RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O(和光純薬)0.4282g(1.6mmol)と 2,2'-bipyridyl(和光純薬、試薬特級)1.0196g(6.5mmol)を 200mL ナスフラスコに取った。エタノール(和光純薬、試薬特級):蒸留水=1:1 の混合溶媒を 100mL 加え、96-98℃で 20 時間加熱還流した。活性炭(ナカライテスク)を加えて 98℃で 2.5 時間加熱還流した。活性炭をろ過して取り除き、濃 NaPF<sub>6</sub>(和光純薬、和光一級)水溶液を加えた。生じたピンク色の沈殿を吸引ろ過により回収し、少量の蒸留水とジエチルエーテル(和光純薬、試薬特級)で洗浄した。その後真空乾燥を行った。収量は 0.6294g、収率は 39%であった。

[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> の元素分析:理論値(C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>P<sub>3</sub>F<sub>18</sub>Rh)%は、C 35.81, N 8.35, H 2.40 であり、実測値%は C 34.44 N 7.62, H 2.83 であった。

## 2-3.測定

### 2-3-1.紫外可視吸収スペクトル測定

紫外可視吸収スペクトル測定にはイオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub> · PMIMNTf<sub>2</sub> · HMIMNTf<sub>2</sub>)は、50℃で 24 時間以上真空乾燥したものを使用した。

### (1)BMIMNTf<sub>2</sub> 中における吸収スペクトルの測定

日本分光社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計を用いて BMIMNTf<sub>2</sub> 中において [Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体および [Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体、[Zn(TPP)]錯体(和光純薬)の吸収スペクトルを測定した。



錯体の濃度はそれぞれ  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}] = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] < 1.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 2.1 \times 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1}$  とした。

測定温度は室温とした。セル長は、 $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  錯体の場合は  $1 \text{ cm}$  とし、 $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体と  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の場合は  $0.1 \text{ cm}$  とした。また、それぞれのサンプルを一晩放置したものの吸収スペクトルを測定した。

## (2) BMIMNTf<sub>2</sub> 中における吸光度の時間変化の測定

日本分光社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計を用いて BMIMNTf<sub>2</sub> 中において  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  錯体および  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体(和光純薬)の吸光度の時間変化を測定した。

錯体の濃度はそれぞれ  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3^{3+}] = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] < 1.2 \text{ mmol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 2.1 \times 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1}$  とした。測定波長はそれぞれ  $520 \text{ nm}$ 、 $450 \text{ nm}$ 、 $429 \text{ nm}$  とした。測定温度は室温とした。セル長は、 $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  錯体の場合は  $1 \text{ cm}$  とし、 $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体と  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の場合は  $0.1 \text{ cm}$  とした。

## (3) アセトニトリルおよびメタノール中における吸収スペクトルの測定

日本分光社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計を用いて、アセトニトリル中において  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体の吸収スペクトルを測定した。また、メタノール(和光純薬、試薬特級)中において  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体(和光純薬)の吸収スペクトルを測定した。錯体の濃度はそれぞれ  $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] < 0.67 \text{ mmol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mmol kg}^{-1}$  とした。測定温度は室温とした。セル長は、 $0.1 \text{ cm}$  とした。

## 2-2-2. 電気化学測定

電気化学測定にはイオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>・PMIMNTf<sub>2</sub>・HMIMNTf<sub>2</sub>)は、 $50^\circ\text{C}$  で 24 時間以上真空乾燥したものを使用した。アセトニトリルは、常圧蒸留して精製したものを 30 分以上アルゴン脱気したものを使用した。

### (1) サイクリックボルタモグラム(CV)測定

Bioanalytical system(BAS)社製 BAS-100B/W 電気化学測定装置を用いて、室温で  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体(和光純薬)および  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{NTf}_2)_3$  錯体のアセトニトリルおよび各イオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>・PMIMNTf<sub>2</sub>・HMIMNTf<sub>2</sub>)中でのサイクリックボルタモグラムの測定を行った。作用電極として GC 電極、対電極として Pt 線電極、参照電極として  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  電極( $10 \text{ mmol/kg}$  硝酸銀、 $0.1 \text{ mol/kg}$  TBAP アセトニトリル溶液)を使

用した。測定はアルゴンで 15 分以上脱気してから行った。AN 中の測定では、イオン強度は TBAP または  $\text{LiNTf}_2$  を用いて  $0.1\text{molkg}^{-1}$  とした。イオン液体中での測定では支持電解質を加えない場合と  $\text{LiNTf}_2$  を用いてイオン強度を  $0.1\text{molkg}^{-1}$  とした場合について測定した。

錯体の濃度はアセトニトリル中の測定では、TBAP を支持電解質とした場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.98\text{molkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。 $\text{LiNTf}_2$  を支持電解質とした場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.78\text{molkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。

BMIMNTf<sub>2</sub> 中の測定では、支持電解質を加えない場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.16\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。 $\text{LiNTf}_2$  を指示電解質とした場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 0.14\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。

PMIMNTf<sub>2</sub> 中の測定では、支持電解質を加えない場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.16\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 0.99\text{mmolkg}^{-1}$  とした。 $\text{LiNTf}_2$  を指示電解質とした場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 0.15\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。

HMIMNTf<sub>2</sub> 中の測定では、支持電解質を加えない場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 0.14\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。 $\text{LiNTf}_2$  を支持電解質とした場合は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 0.14\text{mmolkg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.2\text{mmolkg}^{-1}$  とした。

走引速度は  $20\text{mVs}^{-1}$  または  $100\text{mVs}^{-1}$  とした。測定温度は室温とした。

## (2) 限界電流の測定

Bioanalytical system(BAS)社製 BAS-100B/W 電気化学測定装置を用いて、室温で  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{NTf}_2)_3$  錯体の PMIMNTf<sub>2</sub> 中での限界電流の測定を行った。作用電極として GC 電極、対電極として Pt 線電極、参照電極として Ag/AgNO<sub>3</sub> 電極(10mmol /kg 硝酸銀、0.1 mol/ kg TBAP アセトニトリル溶液)を使用した。測定はアルゴンにより 30 分以上脱気してから行った。

測定は支持電解質を加えない場合と  $\text{LiNTf}_2$  を用いてイオン強度を  $0.1\text{molkg}^{-1}$  とした場合について測定した。錯体の濃度は支持電解質を加えない場合は、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 0.99\text{mmolkg}^{-1}$  とした。支持電解質を加えた場合は、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$  とした。測定電位は支持電解質を加えない場合は、 $-777\text{mV}$  とし、支持電解質を加えた場合は、 $-722\text{mV}$  とした。測定温度は室温とした。測定時間は 600s とした。

## 2-2-3. 時間分解吸光分光法による $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ 錯体と $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$ 錯体間の光電子移動反応の観測

イオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>・PMIMNTf<sub>2</sub>・HMIMNTf<sub>2</sub>)は、50℃で24時間以上真空乾燥したものを使用した。

### (1) BMIMNTf<sub>2</sub> 中における [Zn(TPP)] 錯体と [Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体間の光電子移動反応の過渡的な吸収スペクトルの測定

ユニソク社製時間分解分光測定装置 TSP-1000 を用いて、光励起した [Zn(TPP)] 錯体(和光純薬)と [Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応のレーザー照射後 1us と 250us 後の過渡的な吸収スペクトルを BMIMNTf<sub>2</sub> 中で観測した。測定波長は、350-650nm とした。励起光源には、Nd-YAG レーザー(Minilite, Continuum)を用いて、励起波長は、532nm とした。レーザーの照射時間は 5ns とした。観測は [Zn(TPP)] の濃度に対して [Co(sep)]<sup>3+</sup> の濃度が 10 倍以上過剰となる条件下で行った。錯体の濃度は、[Zn(TPP)]=9.22x10<sup>-6</sup>molkg<sup>-1</sup>、[Co(sep)]<sup>3+</sup>=4.01x10<sup>-4</sup>molkg<sup>-1</sup> とした。測定温度は 298K とした。測定は、直前に 20 分以上アルゴンで脱気してから行った。

### (2) BMIMNTf<sub>2</sub> 中における [Zn(TPP)] 錯体と [Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体間の光電子移動反応の反応速度測定

ユニソク社製時間分解分光測定装置 TSP-1000 を用いて、光励起した [Zn(TPP)] 錯体(和光純薬)と [Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応を BMIMNTf<sub>2</sub> 中で観測した。励起光源には、Nd-YAG レーザー(Minilite, Continuum)を用いて、励起波長は、532nm とした。レーザーの照射時間は 5ns とした。観測は [Zn(TPP)] の濃度に対して [Co(sep)]<sup>3+</sup> の濃度が 10 倍以上過剰となる条件下で、[Co(sep)]<sup>3+</sup>=0.100、0.285、0.401mmolkg<sup>-1</sup> とコバルト錯体の濃度を変えて行った。また、[Co(sep)]<sup>3+</sup>を加えない場合の三重項励起状態 [Zn(TPP)]\* の自然減衰も観測した。測定温度は 298K とした。イオン液体中の測定では、測定は、直前に 20 分以上アルゴンで脱気してから行った。測定波長は 405nm または 460nm とした。

### (3) アセトニトリル中およびイオン液体 PMIMNTf<sub>2</sub>・HMIMNTf<sub>2</sub> 中における [Zn(TPP)] 錯体と [Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体間の光電子移動反応の反応速度測定

ユニソク社製時間分解分光測定装置 TSP-1000 を用いて、光励起した [Zn(TPP)] 錯体(和光純薬)と [Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応をアセトニトリルおよび各イオン液体中で観測した。励起光源には、Nd-YAG レーザー(Minilite, Continuum)を用いて、励起波長は、532nm とした。レーザーの照射時間は 5ns とした。観測は [Zn(TPP)] の濃度に対して [Co(sep)]<sup>3+</sup> の濃度が 10 倍以上過剰となる条件下で行った。また、

[Co(sep)]<sup>3+</sup>を加えない場合の三重項励起状態[Zn(TPP)]\*の自然減衰も観測した。AN中の測定では、イオン強度は TBAP を用いて 0.1molkg<sup>-1</sup>とした。イオン液体中での測定では支持電解質を加えなかった。測定温度は 298K とした。イオン液体中の測定では、測定直前に 20 分以上アルゴンで脱気した。測定波長は 400nm または 405nm、460nm とした。

#### 2-2-4. 元素分析

各イオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>, PMIMNTf<sub>2</sub>, HMIMNTf<sub>2</sub>) および[Co(sep)](NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 錯体、[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体の元素分析は YANACO 社製 MT-6 を用いて行った。元素分析の結果はそれぞれの実験項(2-2-1(2,4,6)および 2-2-2(1, 2))に記した。

#### 2-2-5. <sup>1</sup>H-NMR 測定

日本電子社製核磁気共鳴装置 JNM-A400 を用いて、クロロホルム-d を溶媒として、各イオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>, PMIMNTf<sub>2</sub>, HMIMNTf<sub>2</sub>)の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定した。結果はそれぞれの実験項(2-2-1(2,4,6))に記した。

#### 2-2-6. 屈折率

アタゴ社製ポケット屈折計 PAL-RI を用いて、イオン液体 PMIMNTf<sub>2</sub> の屈折率を測定した。

### 3.結果と考察

本研究で使用したイオン液体 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(R=butyl,pentyl,hexyl)は、アニオン部位 bis(trifluoromethanesulfonyl)imide,NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>が共通であるので、それぞれのイオン液体を BMIM、PMIM、HMIM と表した。

#### 3-1. 紫外可視吸収スペクトル測定

BMIM 中における[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体および[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体、[Zn(TPP)]錯体の吸収スペクトルを図 3-1-1 にそれぞれ示した。また、それぞれの溶液を 1 晩放置してから測定した結果も図 3-1-1 に示した。さらに、アセトニトリル(AN)中における[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体およびメタノール(MeOH)中における[Zn(TPP)]錯体の吸収スペクトルをそれぞれ図 3-1-2 と図 3-1-3 に示した。それぞれの吸収スペクトルにおける極大吸収波長を表 3-1-1 にまとめた。

BMIM 中における[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体および[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体、[Zn(TPP)]錯体の極大吸収波長における吸光度の時間変化をそれぞれ図 3-1-4 から図 3-1-6 に示した。

BMIM 中における[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体の吸収スペクトルの極大波長は、およそ 520nm とおよそ 328.5nm に観測された。また、480nm 付近に肩が観測された。図 3-1-4 に示したように 520nm における吸光度は時間とともに減少しており、Rh(III)錯体は BMIM 中でゆっくりと分解されることがわかった。

BMIM 中での[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体の吸収スペクトルでは 480nm 付近に肩が観測され、極大吸収がおよそ 269nm に観測された。一方、AN 中では 500nm 付近に肩が観測され、221.5nm に極大吸収が観測された。吸収帯の位置はシフトしているが、出現パターンが同一であり、Co 錯体は AN およびイオン液体 BMIM 中において同様の配位構造を取っていると考えられる。また、BMIM 中における吸収スペクトルは一晩放置した後も変化しておらず、450nm における吸光度の時間トレースにも変化はなかった。したがって、[Co(sep)]<sup>3+</sup>錯体は、[Rh(bpy)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>錯体と異なり、イオン液体中でも分解されにくいと結論した。

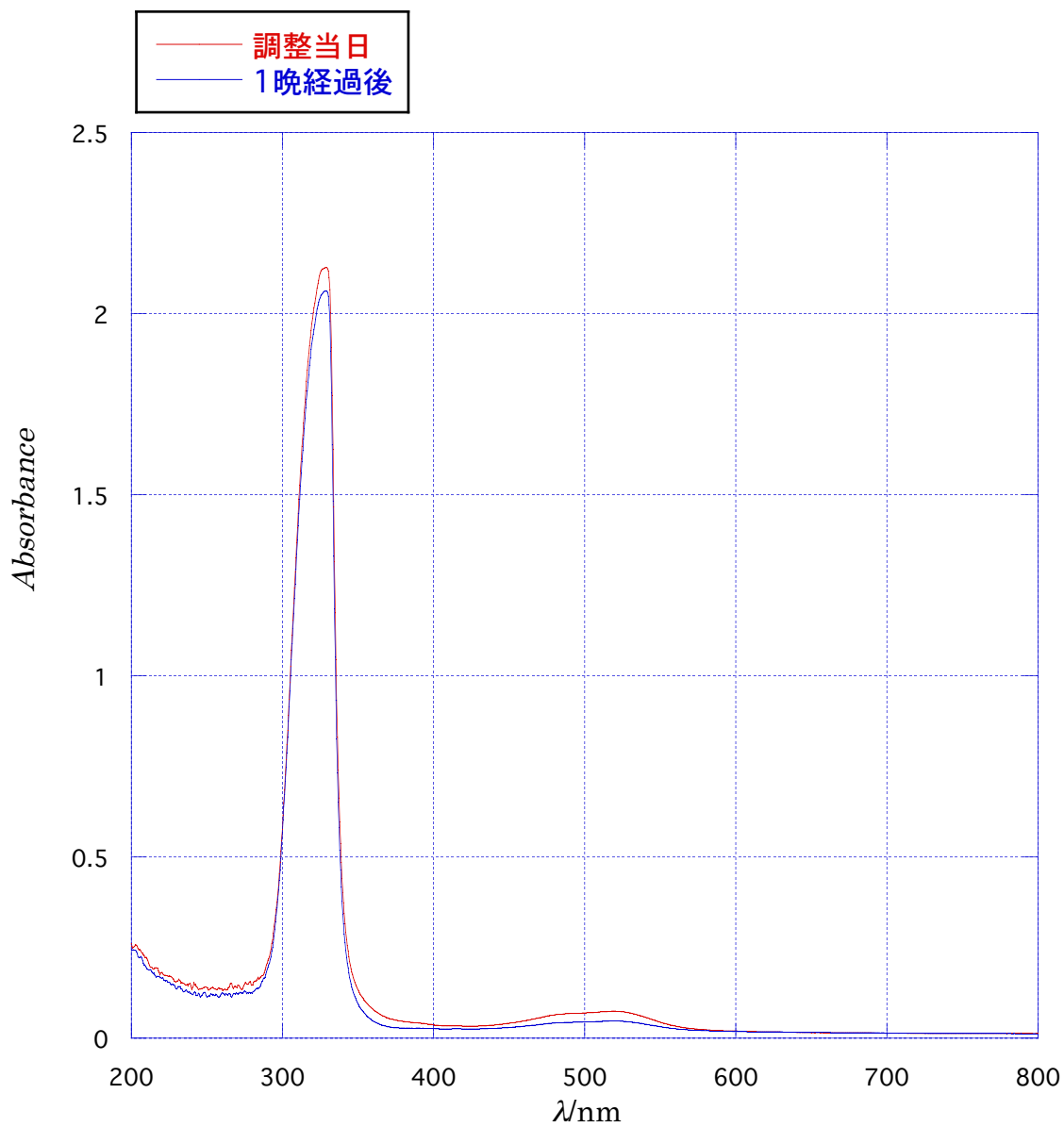
BMIM 中における[Zn(TPP)]の吸収スペクトルは、MeOH 中における吸収スペクトルと比較すると、極大吸収波長は正の方向にシフトしていた(+7.5nm~+10nm)が、吸収帯の出現パターンは同じであった。このことから[Zn(TPP)]錯体は Co(III)錯体の場合と同様にイオン液体中でもメタノール中と同様の配位構造を保っていると考えられる。また、BMIM 中における[Zn(TPP)]の吸収スペクトルは、一晩放置してから

測定してもほぼ変化しておらず、429nm での吸光度も時間経過によってほとんど変化しなかった。このことから、[Zn(TPP)]はイオン液体中で分解されにくいと結論した。

以上の結果より、イオン液体中においても[Co(sep)]<sup>3+</sup>錯体と[Zn(TPP)]錯体は分解されないことがわかったので、本研究におけるイオン液体中での電気化学測定及び電子移動反応の観測にはこれらの金属錯体を用いた。

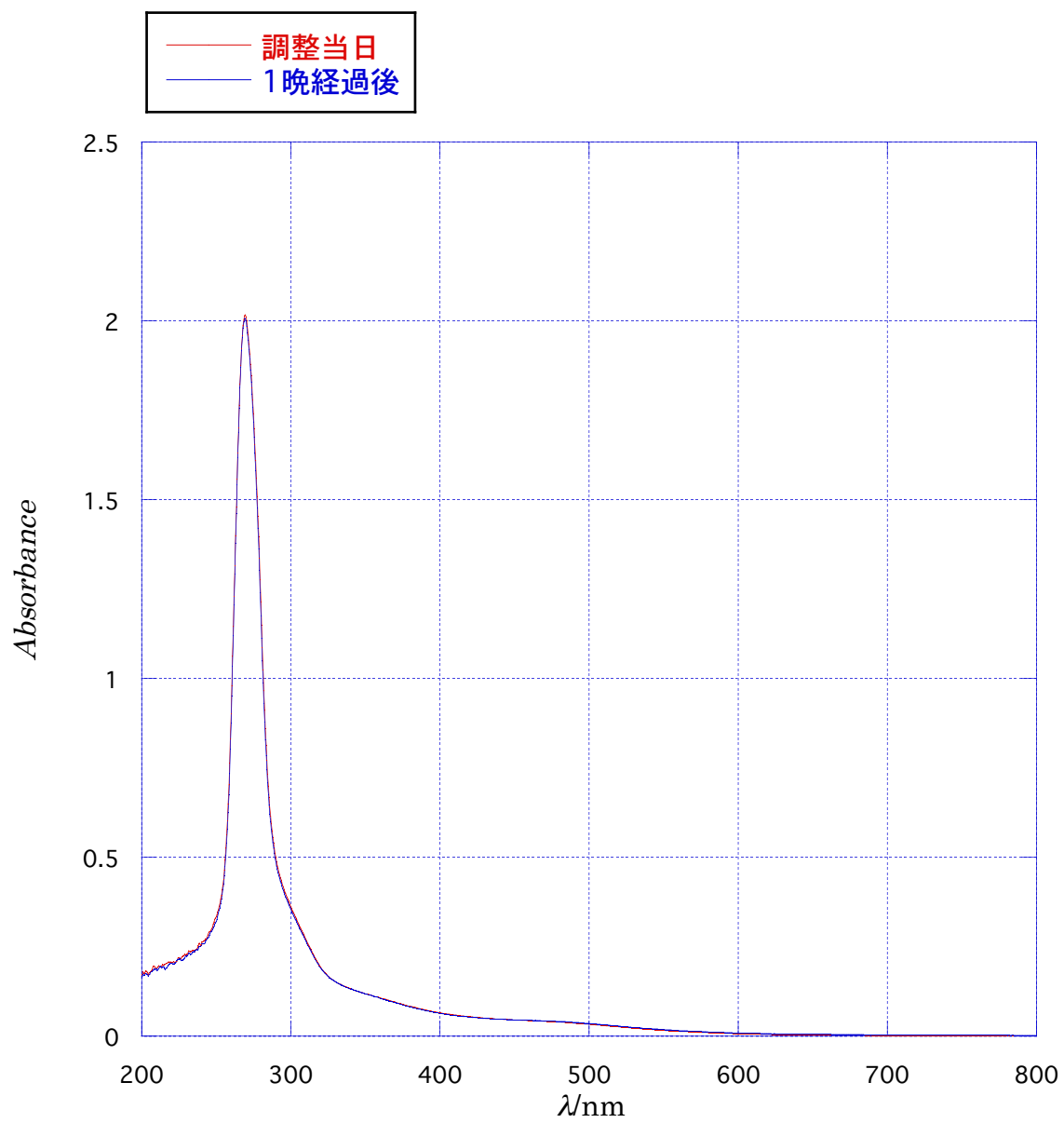
図 3-1-1. BMIMNTf<sub>2</sub> 中における[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体および[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体、[Zn(TPP)]錯体の吸収スペクトル

(a) [Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub> 錯体



[Rh(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>=1.0mmol/kg,セル長 1cm

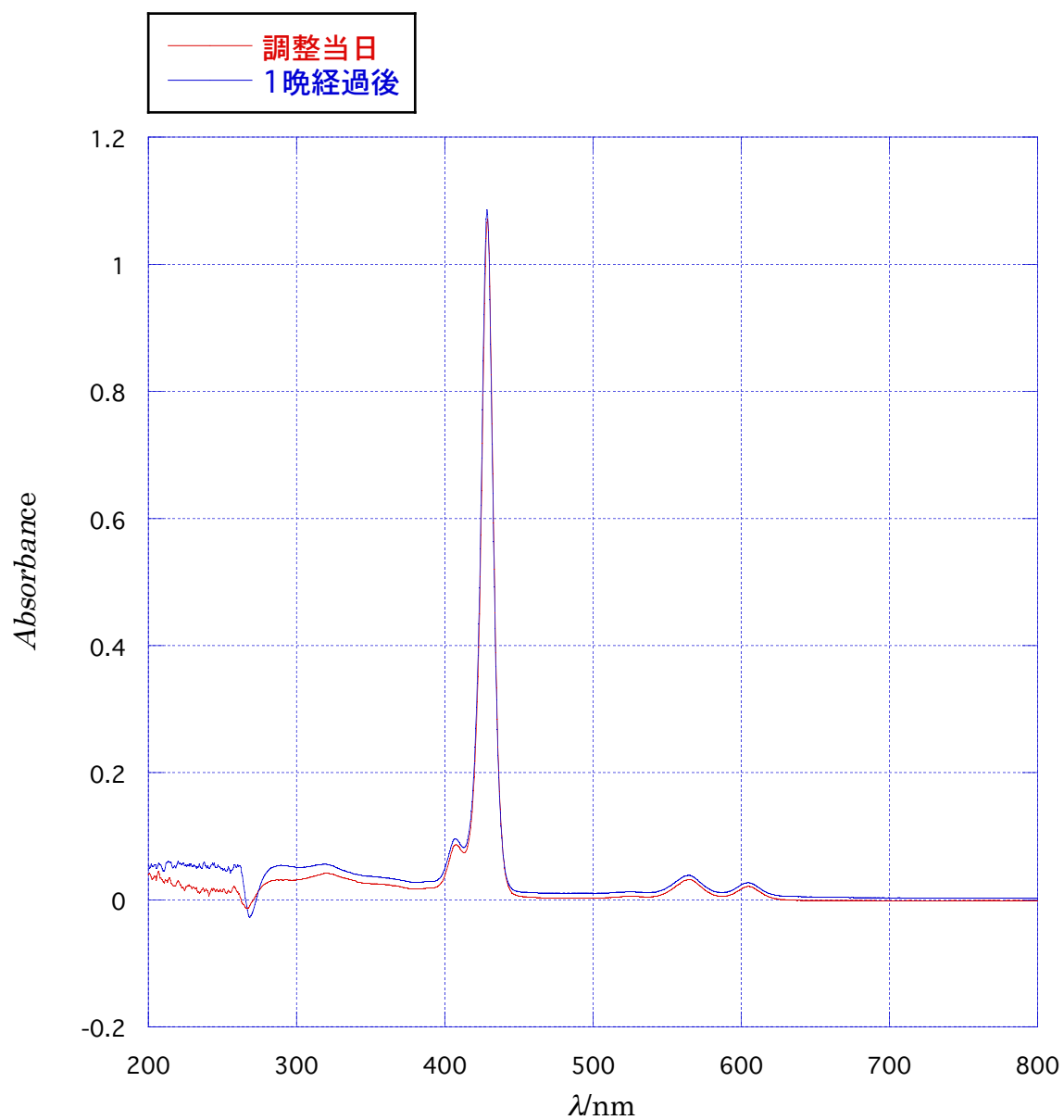
(b)  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体



$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3 < 1.2 \text{ mmol/kg}$ , セル長 0.1cm

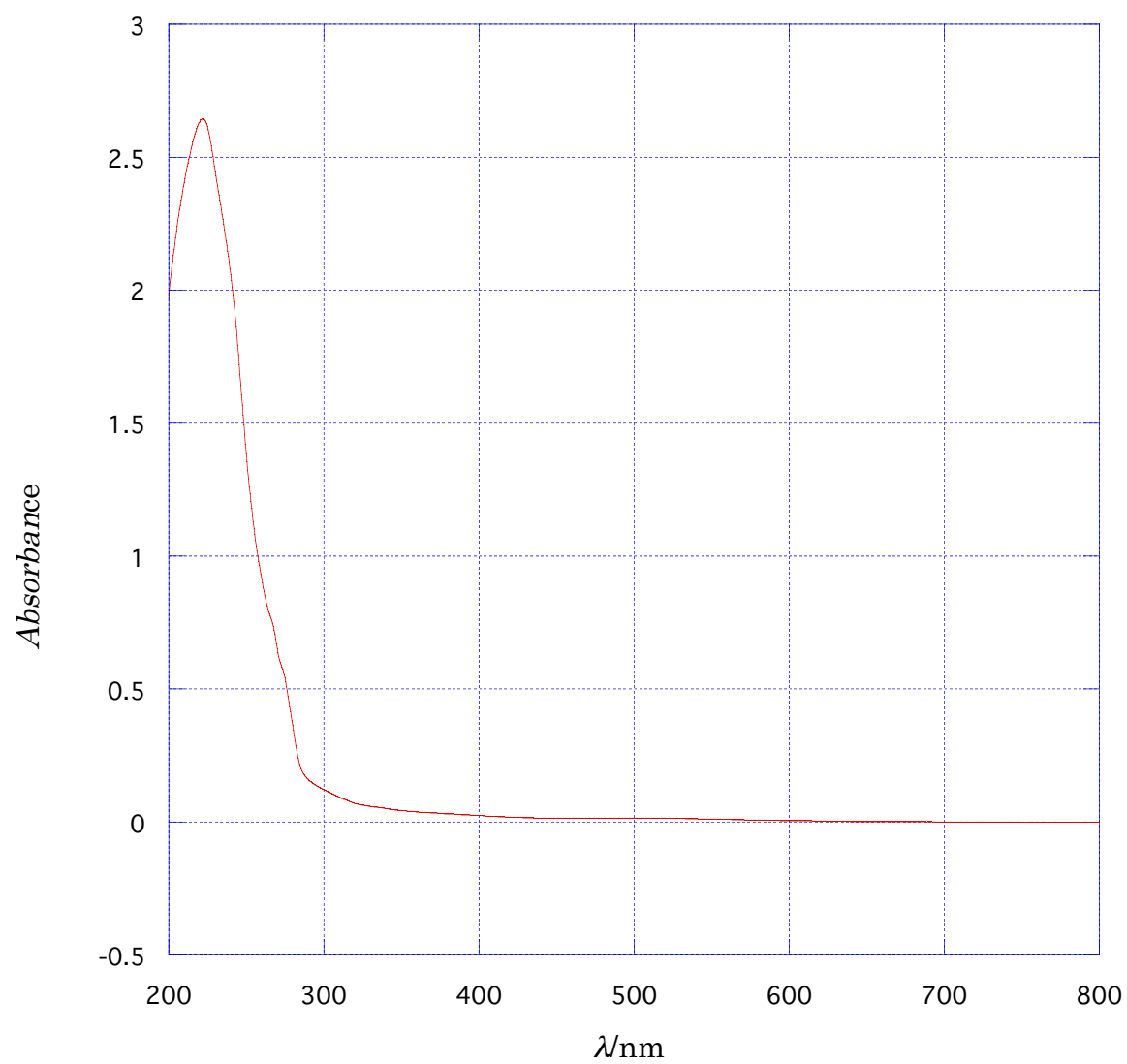


(c)[Zn(TPP)]



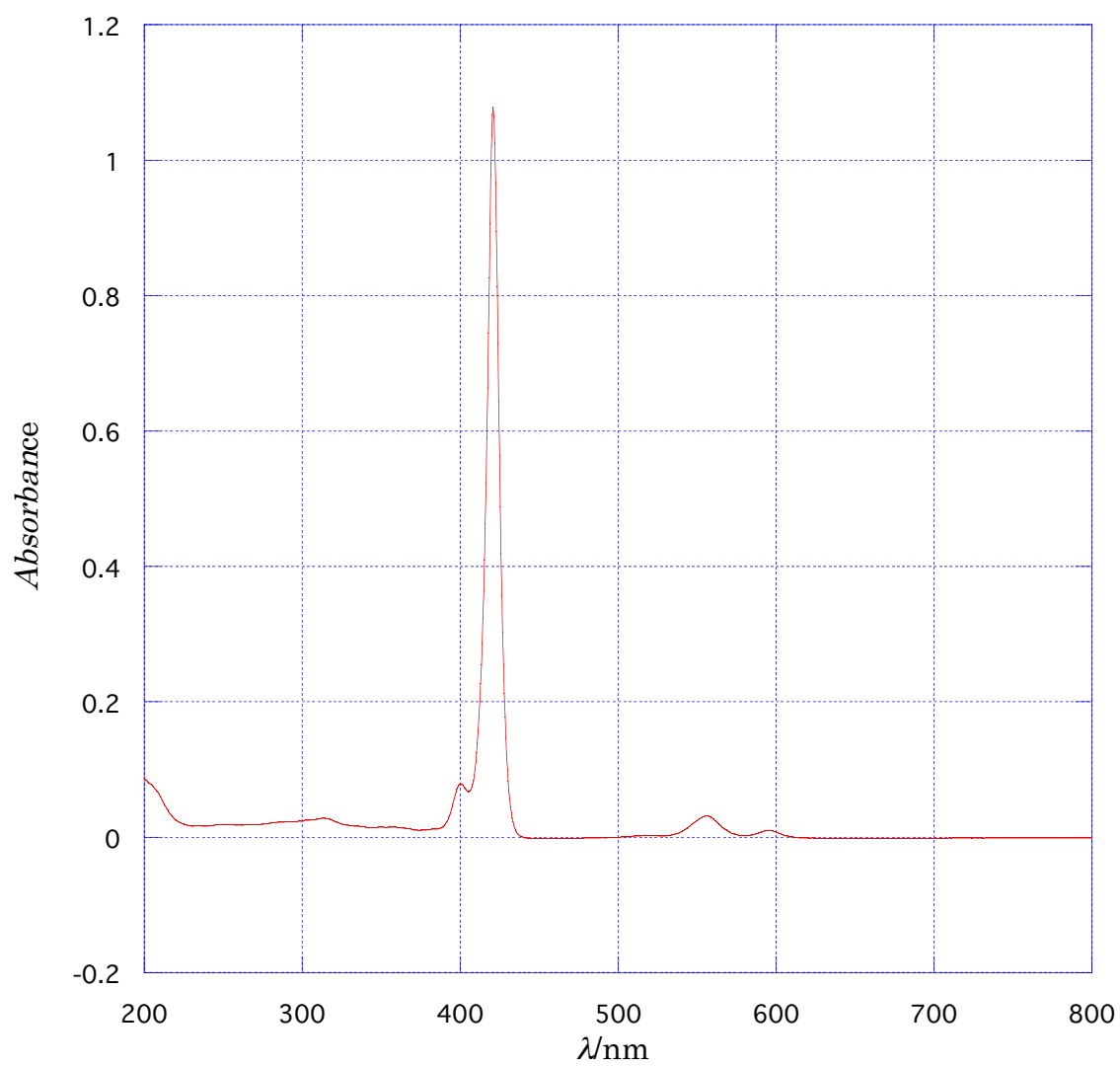
[Zn(TPP)] <  $2.1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ , セル長 0.1cm

図 3-1-2.AN 中における $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体の吸収スペクトル



$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3 < 0.67 \text{ mmol/kg}$ , セル長 0.1cm

図 3-1-3. メタノール中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の吸収スペクトル

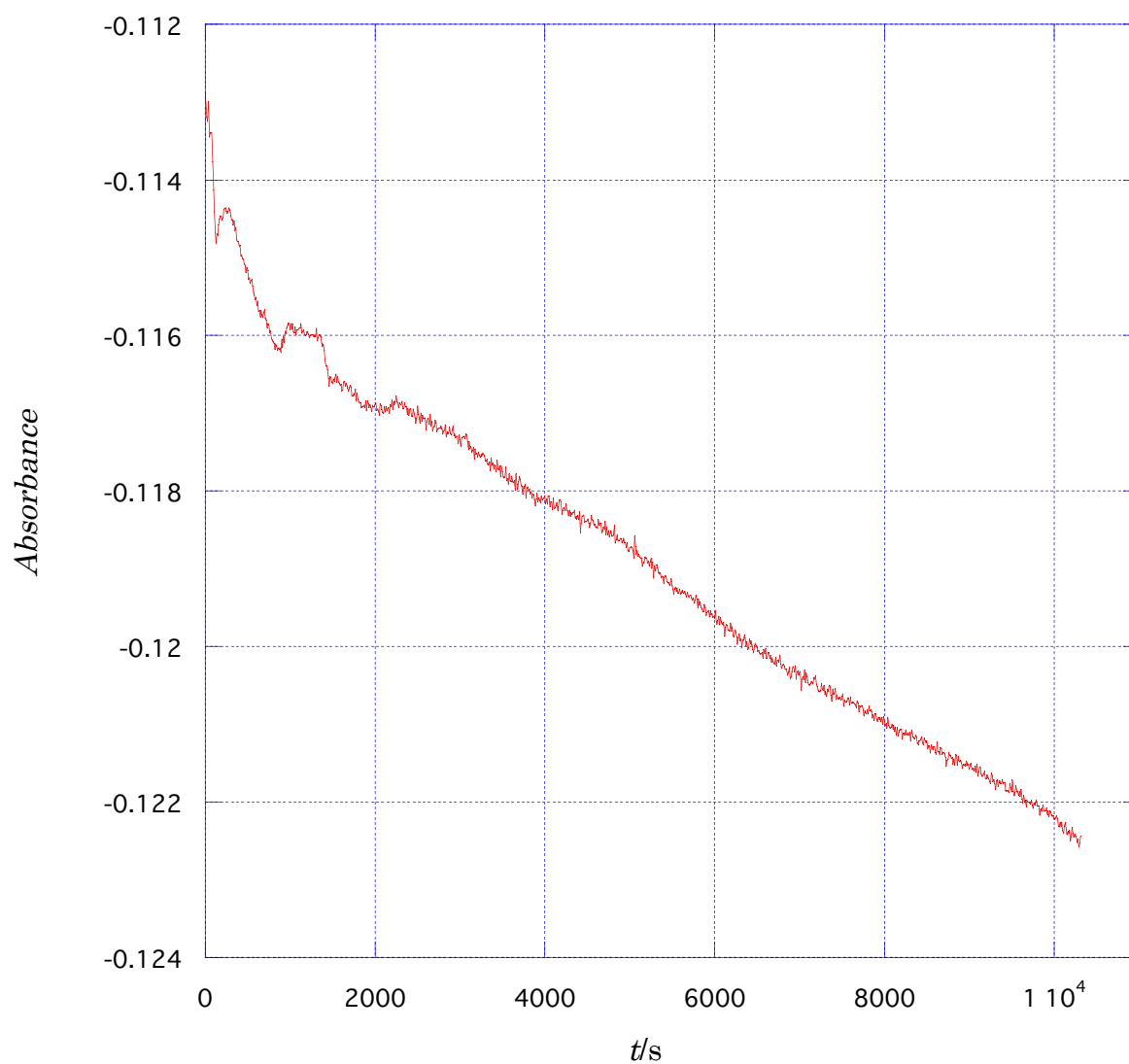


$[\text{Zn}(\text{TPP})] < 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ , セル長 0.1cm

表 3-1-1.  $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  錯体および  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の吸収スペクトルの極大吸収波長

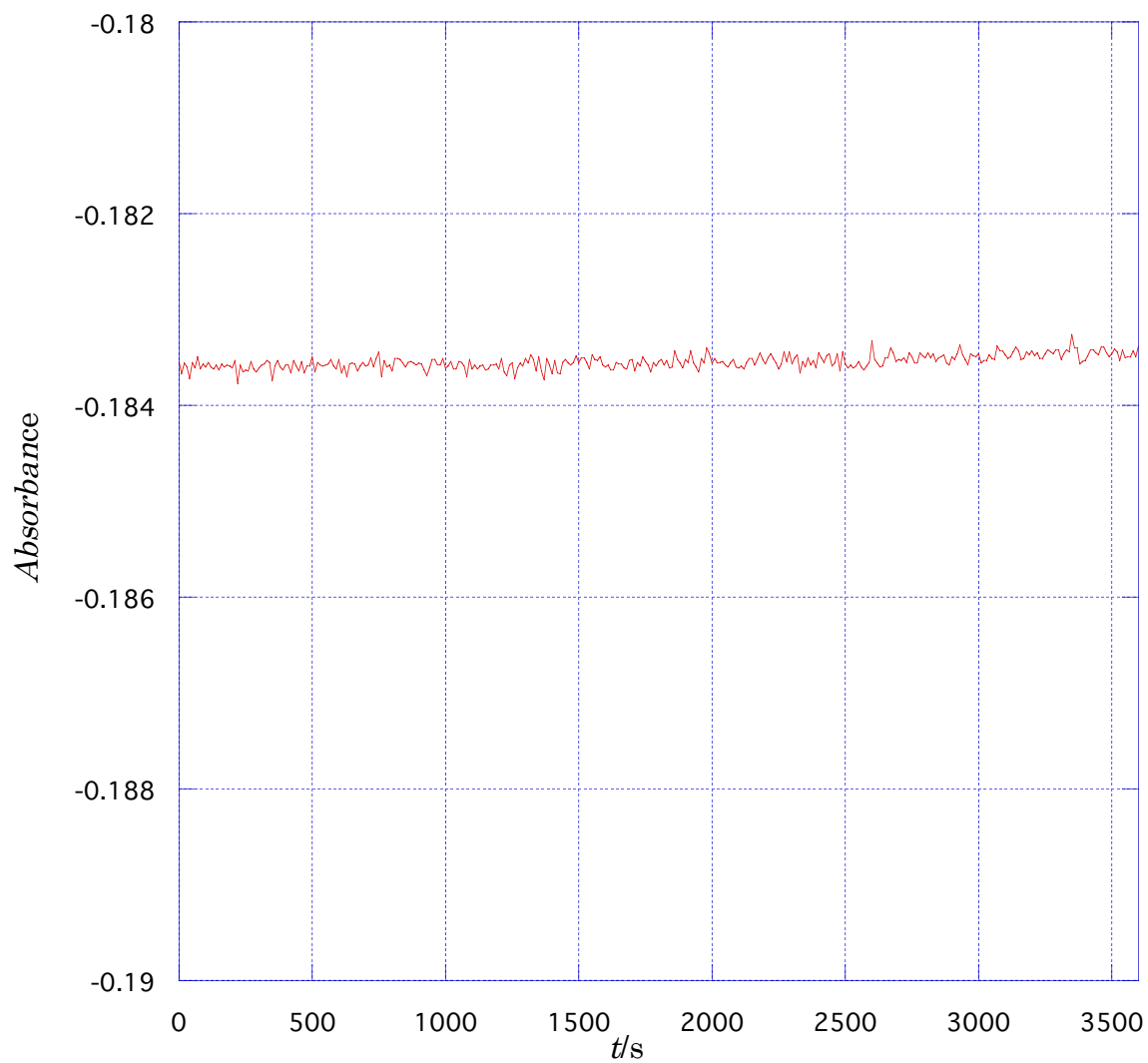
	金属錯体	溶媒	極大吸収波長/nm
図 3-1-1(a)	$[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$	BMIM	520, 480 付近(肩), 328.5
図 3-1-1(a)	$[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$	BMIM(一晩経過後)	518, 480 付近(肩), 329.5
図 3-1-1(b)	$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$	BMIM	480 付近(肩), 269.5
図 3-1-1(b)	$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$	BMIM(一晩経過後)	480 付近(肩), 269
図 3-1-1(c)	$[\text{Zn}(\text{TPP})]$	BMIM	605, 565, 525.5, 429, 407.5
図 3-1-1(c)	$[\text{Zn}(\text{TPP})]$	BMIM(一晩経過後)	605, 565, 525.5, 428.5, 407.5
図 3-1-1(c)	$[\text{Zn}(\text{TPP})]$	MeOH	595, 556.5, 516.5, 421, 400.5
図 3-1-2	$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$	AN	500 付近(肩), 221.5

図 3-1-4.BMIM 中における $[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3$  錯体の吸光度の時間変化



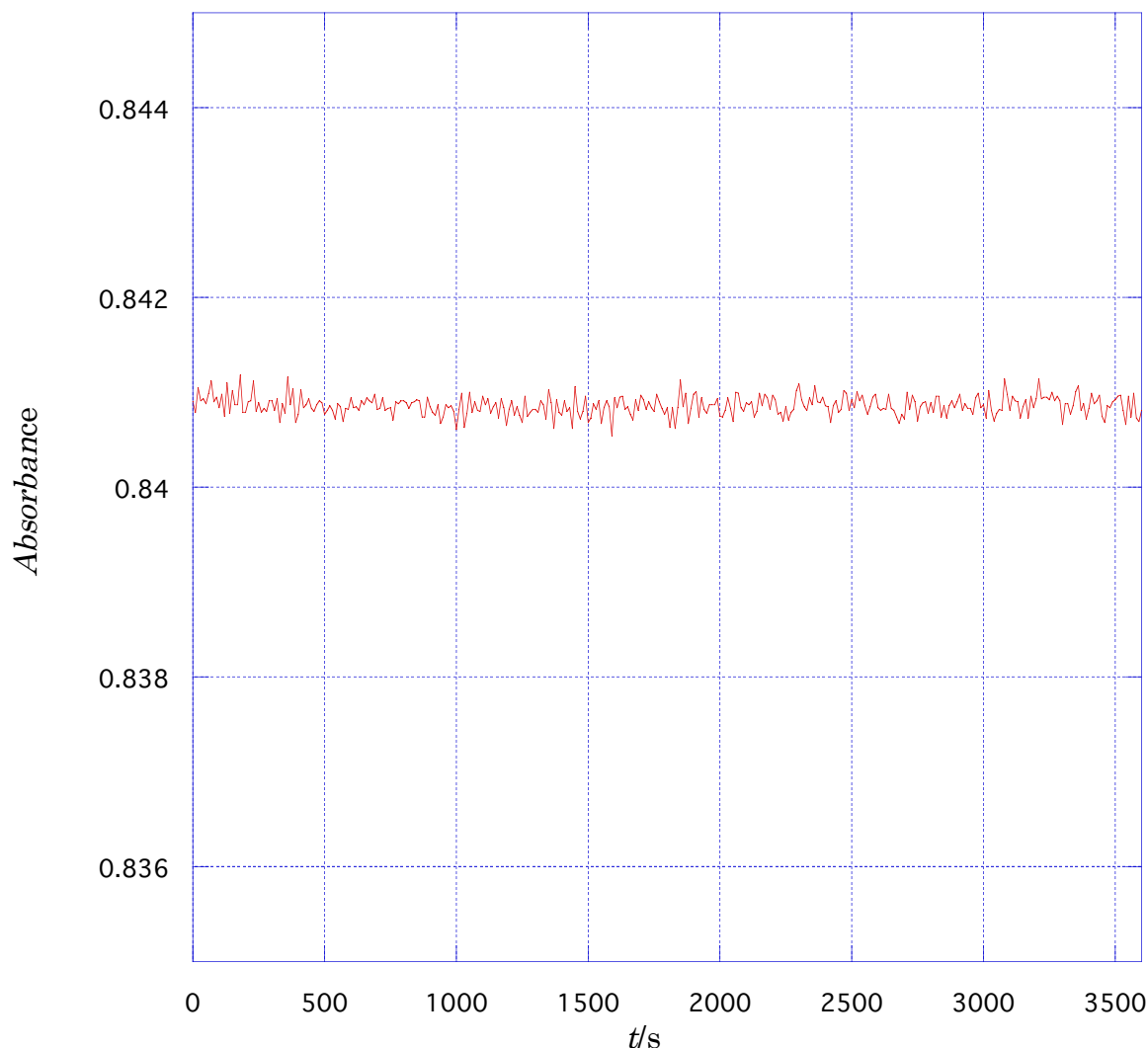
$[\text{Rh}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_3 = 1.0 \text{ mmol/kg}$ , 測定波長  $\lambda = 520 \text{ nm}$ , セル長  $1 \text{ cm}$

図 3-1-5. BMIM 中における  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体の吸光度の時間変化



$[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3 < 1.2 \text{ mmol/kg}$ , 測定波長  $\lambda = 450 \text{ nm}$ , セル長  $0.1 \text{ cm}$

図 3-1-6. BMIM 中における [Zn(TPP)] 錯体の吸光度の時間変化



[Zn(TPP)] <  $2.1 \times 10^{-2}$  mmol/kg, 測定波長  $\lambda = 429$  nm, セル長 0.1 cm

## 3-2. 電気化学測定

### 3-2-1. サイクリックボルタモグラム

AN および各イオン液体(BMIM, PMIM, HMIM)中での [Co(sep)]<sup>3+/2+</sup> 錯体対のサイクリックボルタモグラム(CV)をそれぞれ図 3-2-1 から図 3-2-4 にそれぞれ示した。また、AN および各イオン液体(BMIM, PMIM, HMIM)中での [Zn(TPP)]<sup>+ / 0</sup> 錯体対のサイクリックボルタモグラム(CV)をそれぞれ図 3-2-5 から図 3-2-8 にそれぞれ示した。各溶媒中での測定結果では、同じ種類の溶媒中で測定した ferricinium/ferrocene 錯体対( $\text{Fc}^{+ / 0}$ )の酸化還元電位( $E^0$ )を 0V とした。各金属錯体の  $E^0$  は CV の酸化波のピーク電位と還元波のピーク電位の平均値から計算した。[Co(sep)]<sup>3+/2+</sup> 錯体対および

[Zn(TPP)]<sup>+•0</sup> 錯体対の電気化学測定の結果をそれぞれ表 3-2-1 および表 3-2-2 にまとめた。

AN 中の[Co(sep)]<sup>3+/2+</sup>対の  $E^0$  は、支持電解質として LiNTf<sub>2</sub> を用いると TBAP を用いた場合よりも正の方向に大きくシフトしていた(+55mV)。また、支持電解質として LiNTf<sub>2</sub> を用いたときのピーク間電位 ( $\Delta E^{p-p}=93\text{mV}$ ) も TBAP を使用した場合 ( $\Delta E^{p-p}=68\text{mV}$ ) と比較して広くなり、電極電子移動反応の可逆性が低下していた。この結果は、電極表面(ヘルムホルツ層)の構造の違いによるものであり、塩 LiNTf<sub>2</sub>(とくに電荷密度の高い Li<sup>+</sup>イオン)が電極表面に選択的に存在することにより電極表面と溶液内化学種との間の電位差が変化したためだと考えられる。

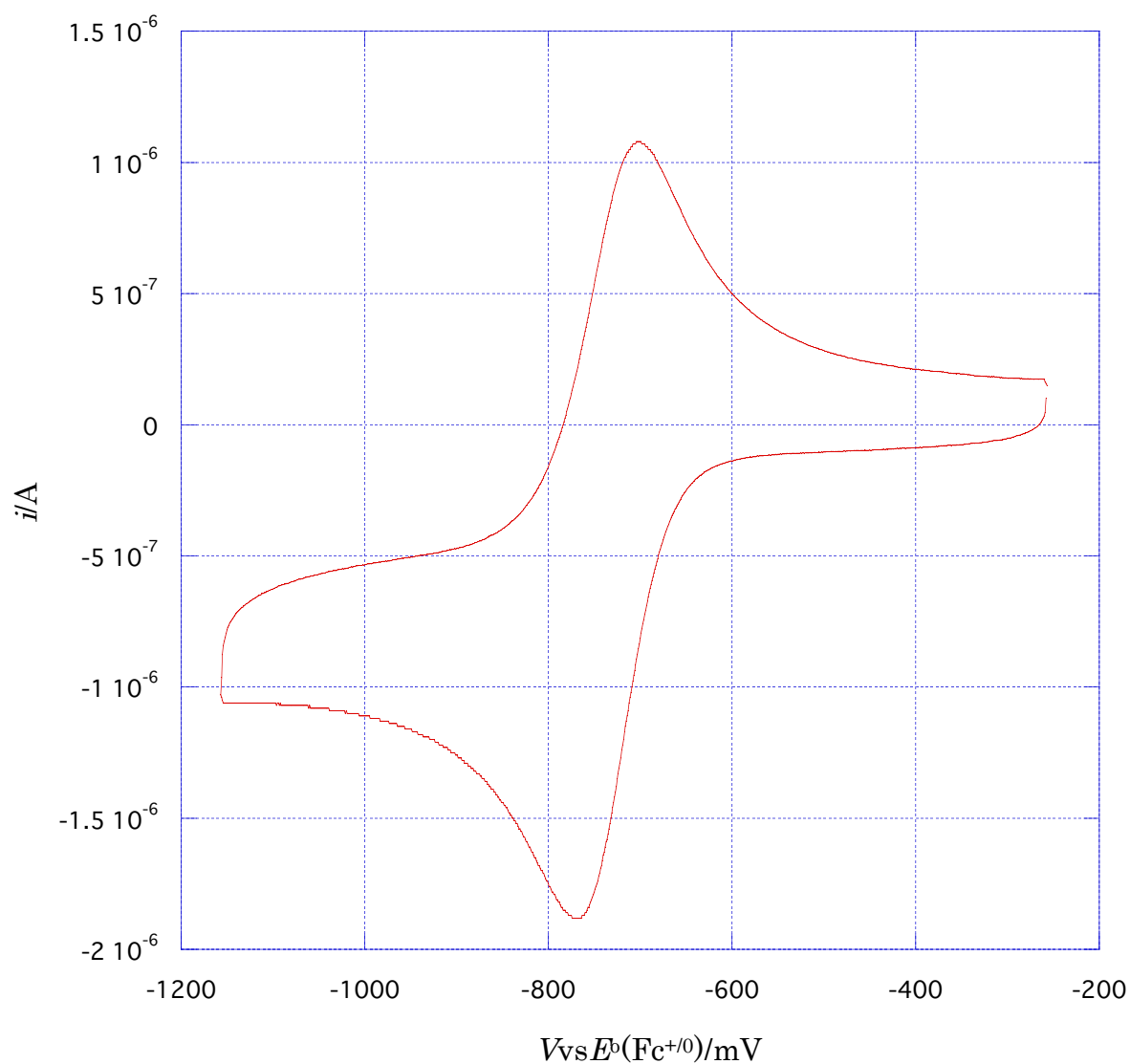
表 3-2-1 より [Co(sep)]<sup>3+/2+</sup>対の  $E^0$  は、イオン液体(IL)中と AN 中において大きく異なっていた。イオン液体中での測定では、支持電解質として LiNTf<sub>2</sub> を加えると、加えない場合と比較して  $E^0$  はほとんど変化しなかった(+6~+11mV とわずかに正の方向にシフトした)。LiNTf<sub>2</sub> を加えたことによる AN 中での  $E^0$  のシフトと比較して、イオン液体中の  $E^0$  のシフトが小さかったことから、イオン液体分子は電極表面で解離し、アニオン部位とカチオン部位に分かれて存在していることが示唆された。すなわち、電極近傍ではイオン液体は解離し、陽イオン部位と陰イオン部位がそれぞれ独立して電気二重層を形成しているものと考えられる。そのため、イオン液体中の測定においては少量の Li<sup>+</sup>イオン(アニオンは IL と共通の NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>である。また、イオン液体から解離した陽イオン部位の電極表面付近における局所濃度は Li<sup>+</sup> の濃度と比べて非常に大きい)を加えても電気二重層の構造の変化は小さかったと考えられる。一方で、AN 中での測定では溶媒の解離はなく、支持電解質が TBAP から LiNTf<sub>2</sub> に変わっているため影響が大きく現れたと考えられる。

実際、Israelachvili らは、イオン液体(BMIMNTf<sub>2</sub>)中において電位を印加した電極表面間に働く力の測定を行い(図 3-2-9)、その結果からバルクの IL は 0.1%以下しか解離していないが、電極表面ではほぼ完全解離しており、電解質溶液の場合と同様にカチオンまたはアニオンで電荷のキャンセルが起こっていると報告している(図 3-2-10)[41]。



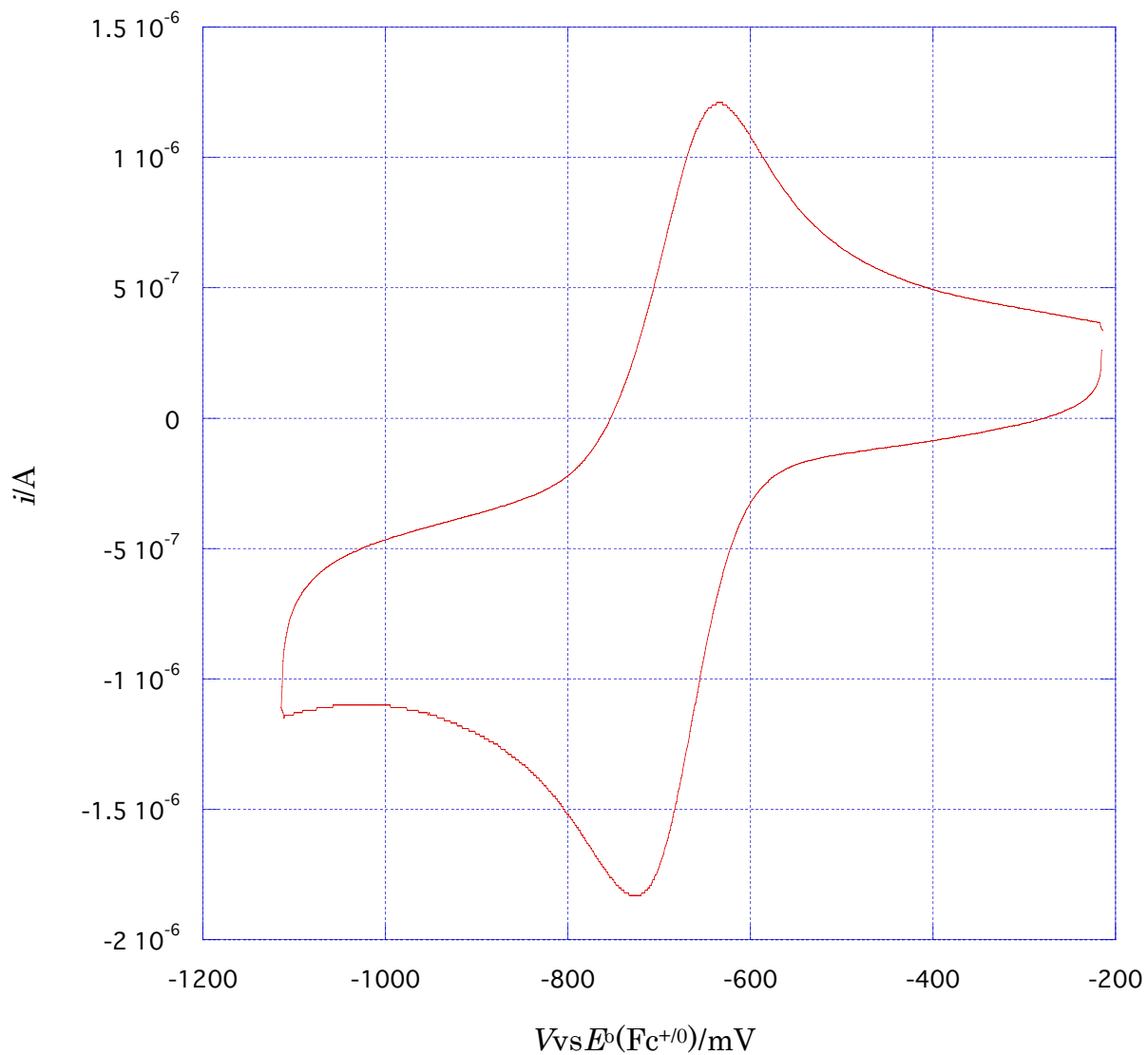
図 3-2-1.AN 中におけるの $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$ のサイクリックボルタモグラム

(a) 支持電解質 TBAP



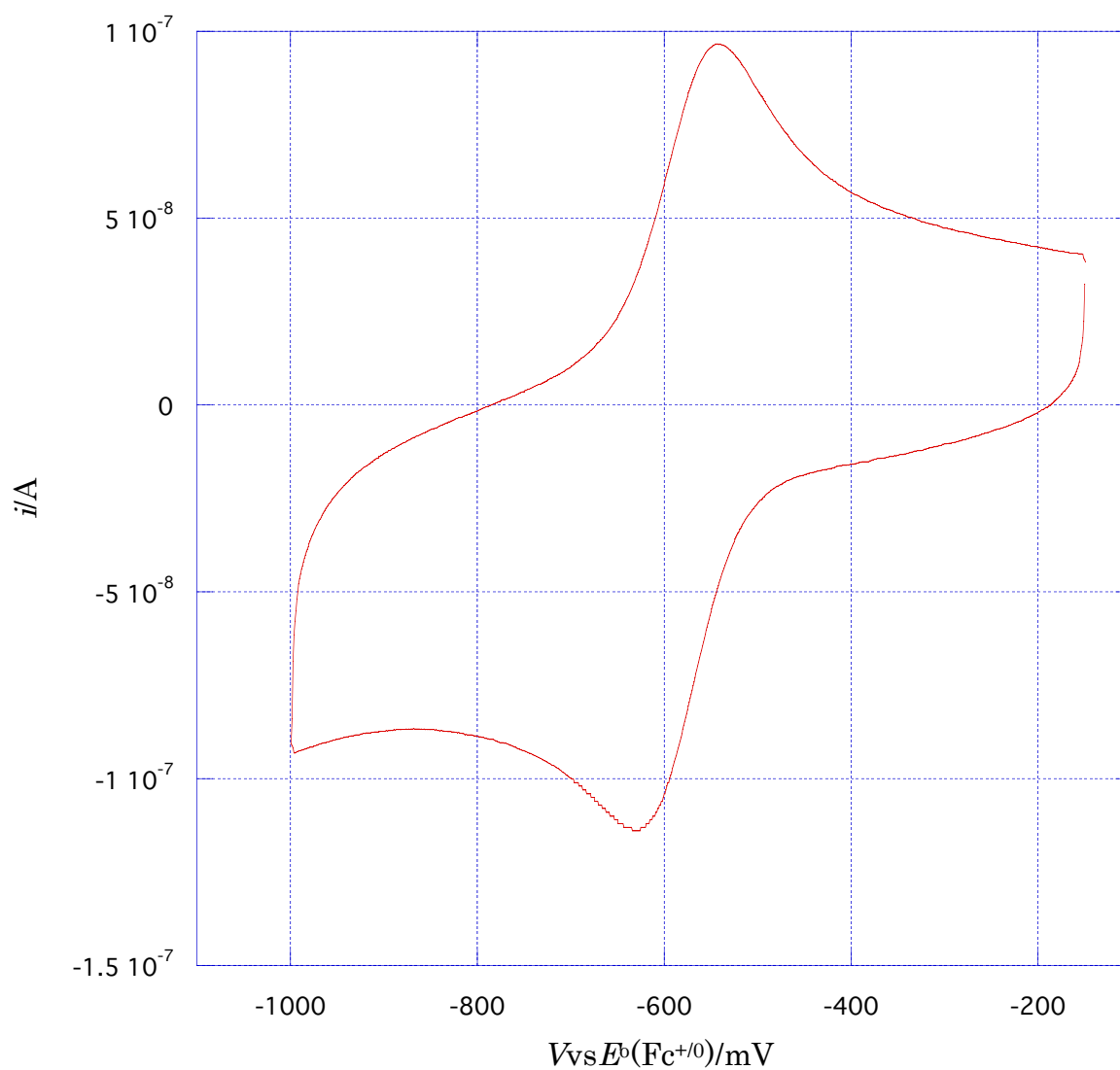
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{TBAP}] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -736 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 100 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p = 68 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



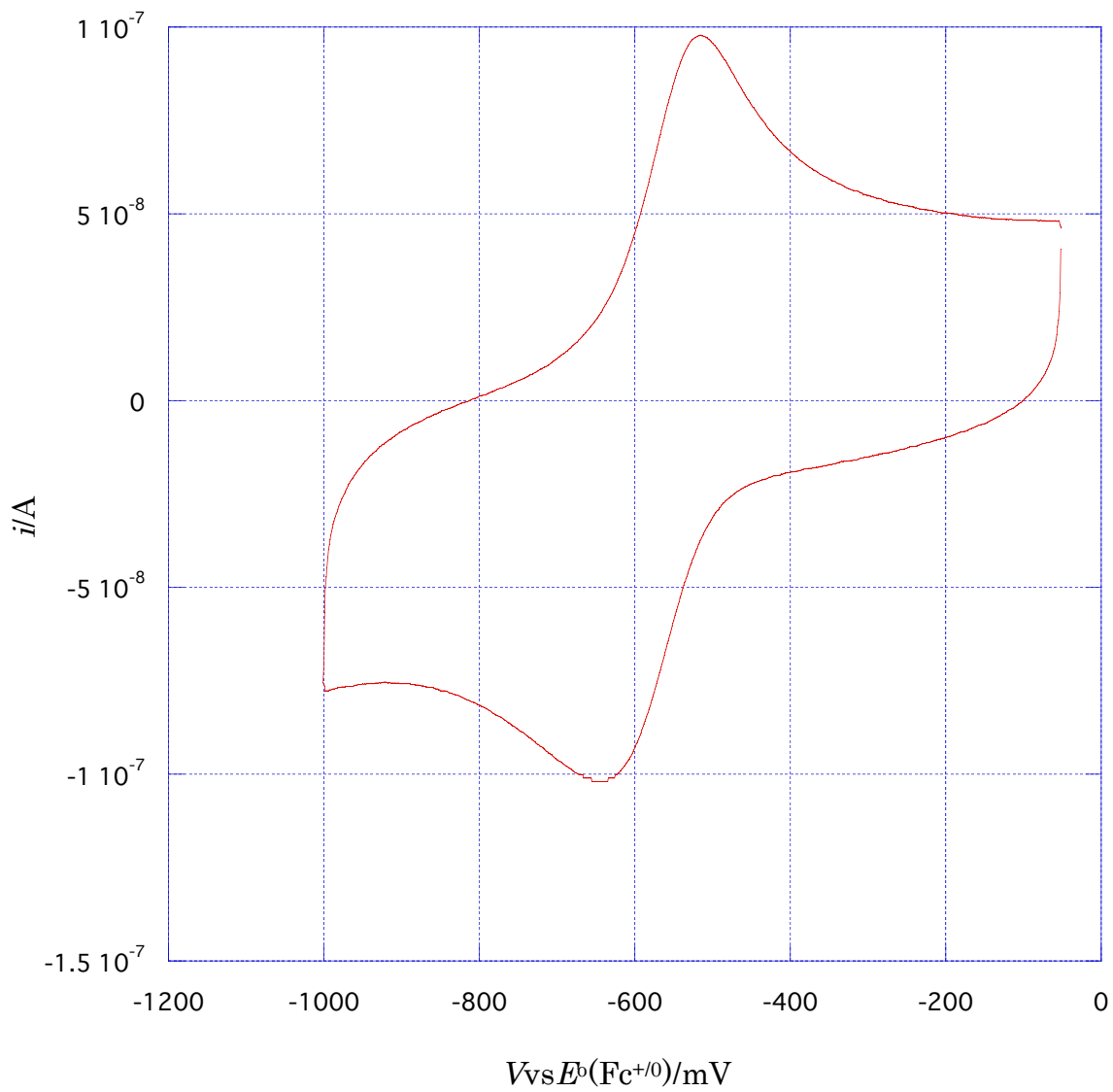
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -681 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 100 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p = 93 \text{ mV}$

図 3-2-2.BMIM 中における $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$ のサイクリックボルタモグラム  
(a)支持電解質なし



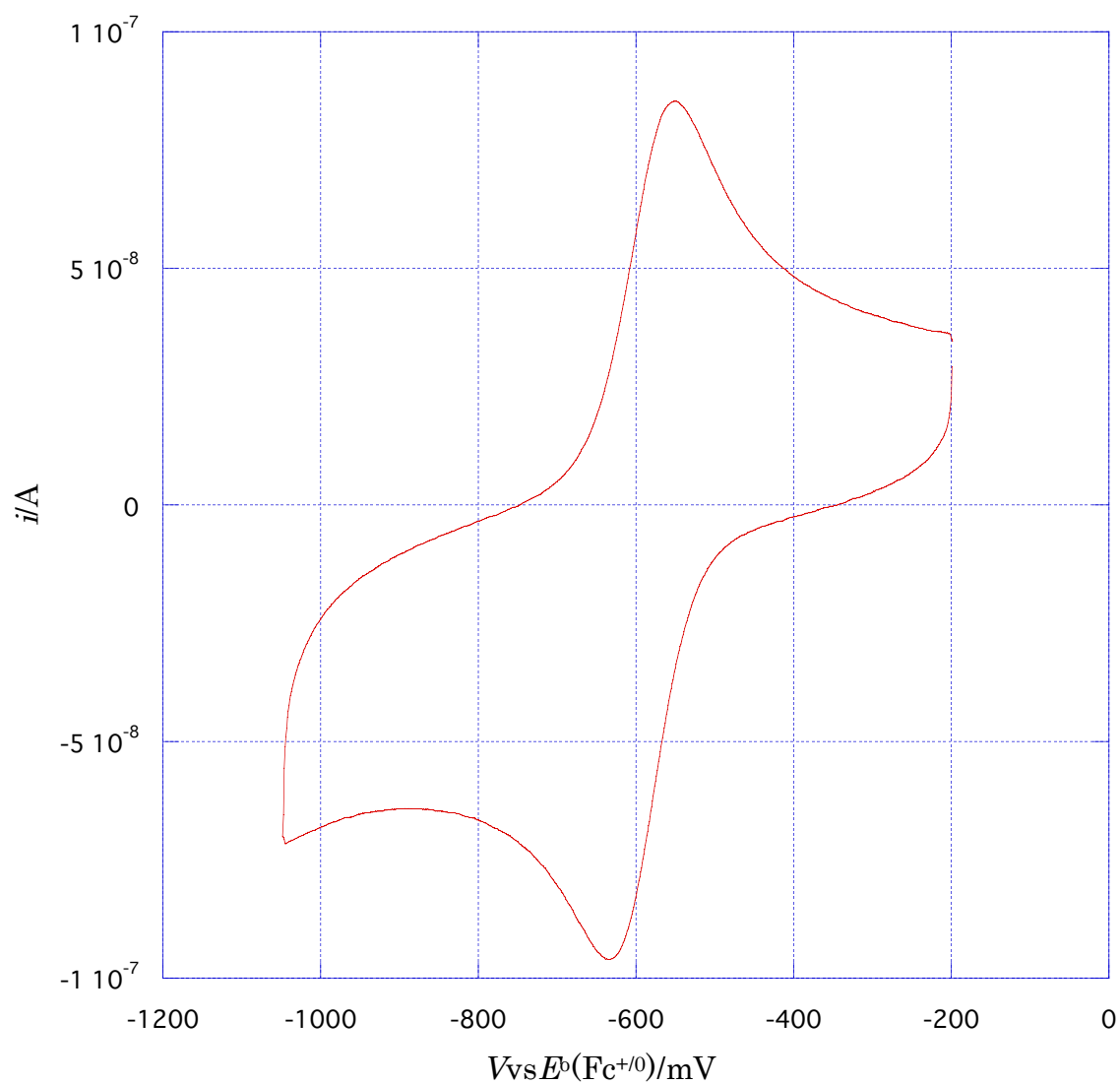
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -586 \text{ mV}$ , 走引速度  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 88 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



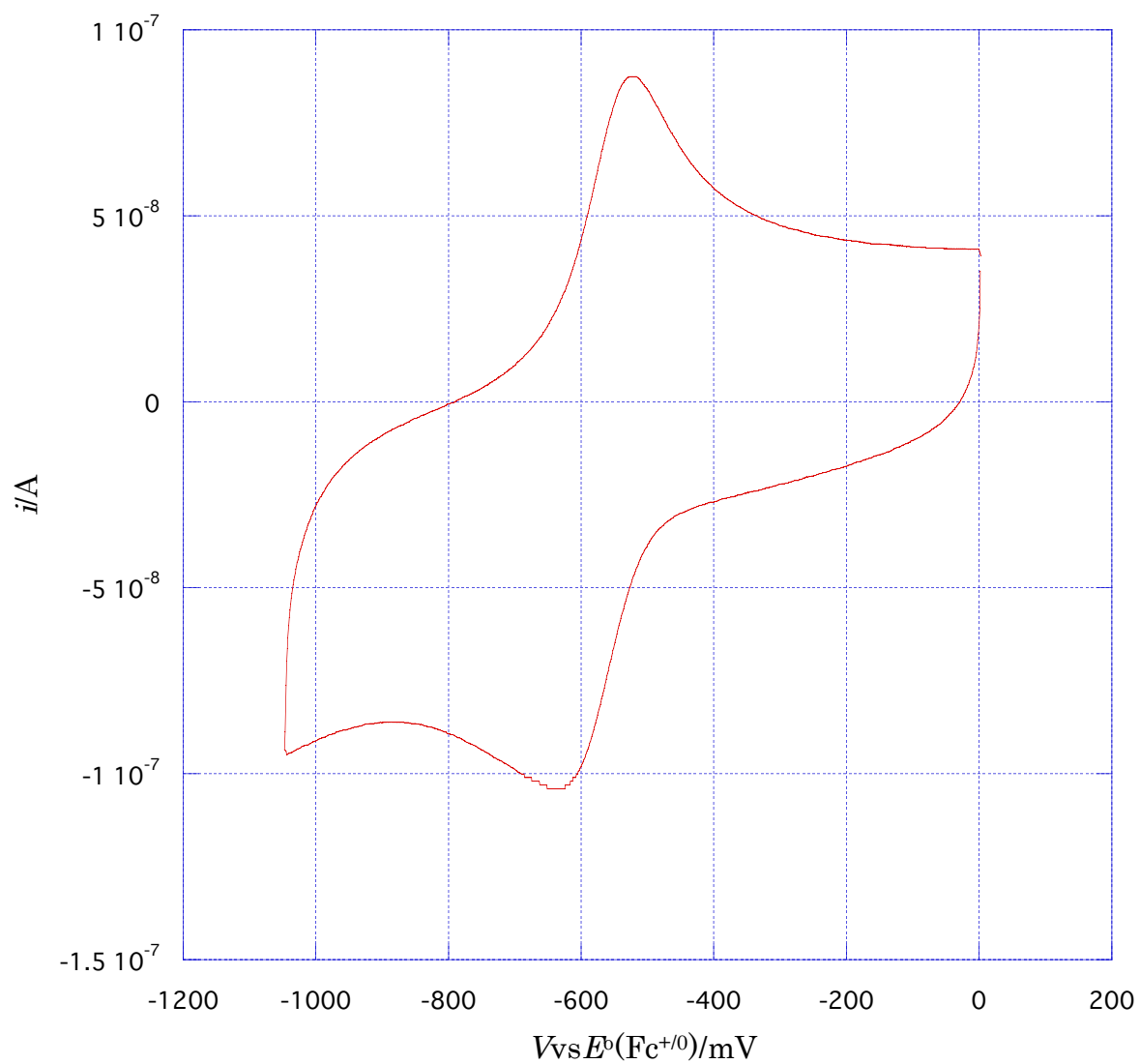
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^0(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -580 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E_p = 130 \text{ mV}$

図 3-2-3.PMIM 中における $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$ のサイクリックボルタモグラム  
(a)支持電解質なし



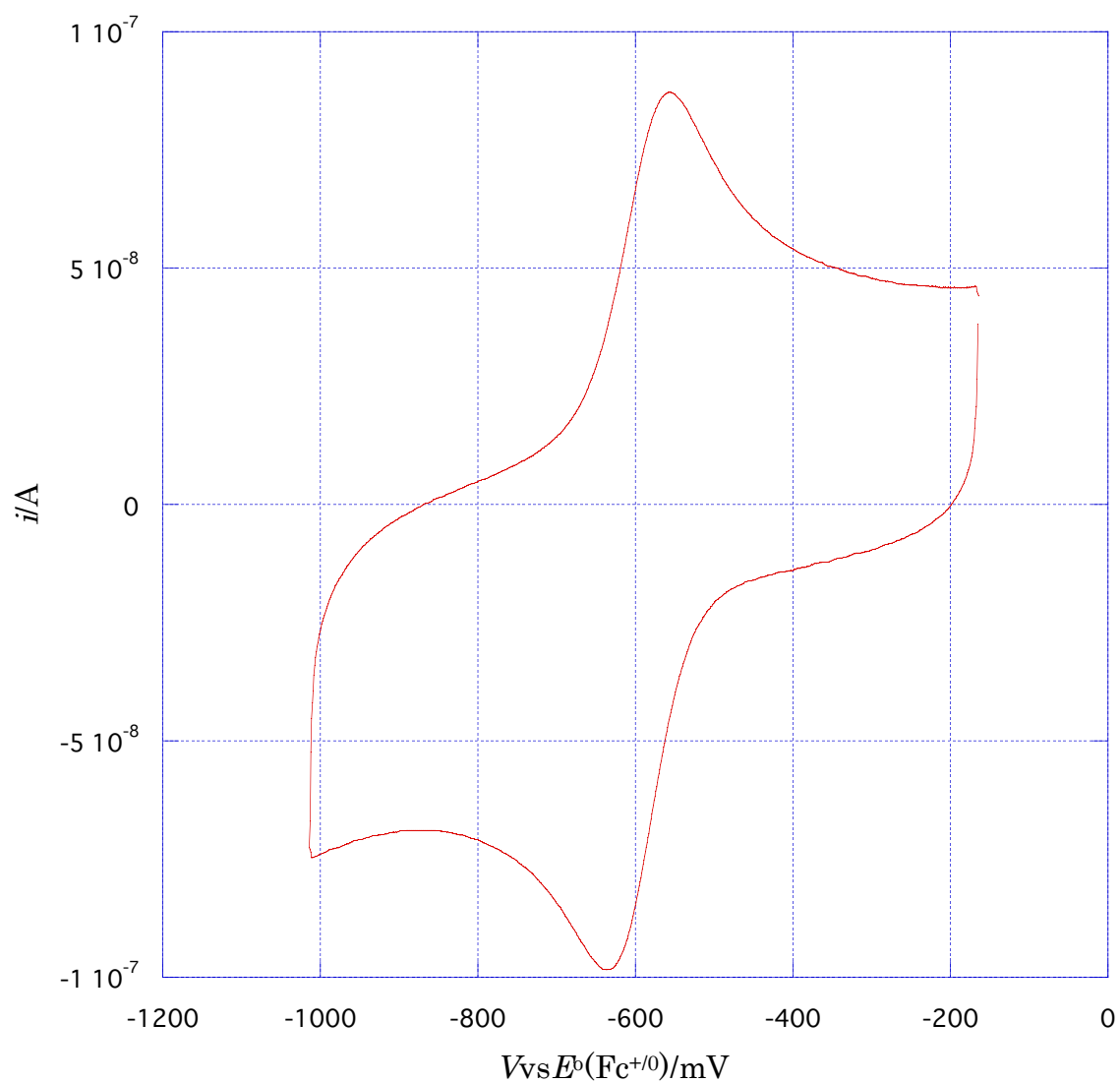
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 0.99 \text{ mmol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -593 \text{ mV}$ , 走引速度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 84 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



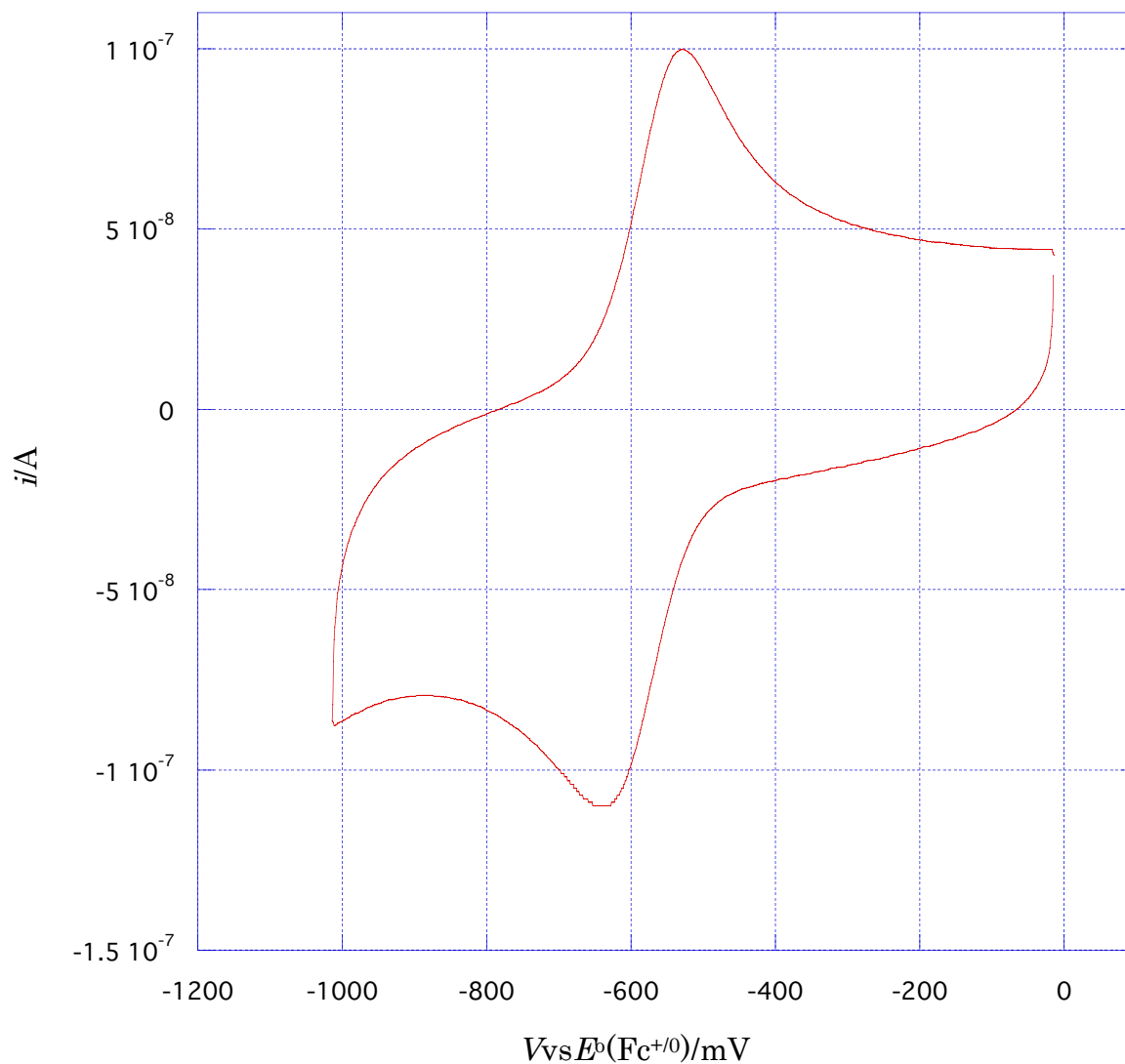
$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -580 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p = 115 \text{ mV}$

図 3-2-4.HMIM 中における $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$ のサイクリックボルタモグラム  
(a)支持電解質なし



$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -596 \text{ mV}$ , 走引速度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 82 \text{ mV}$

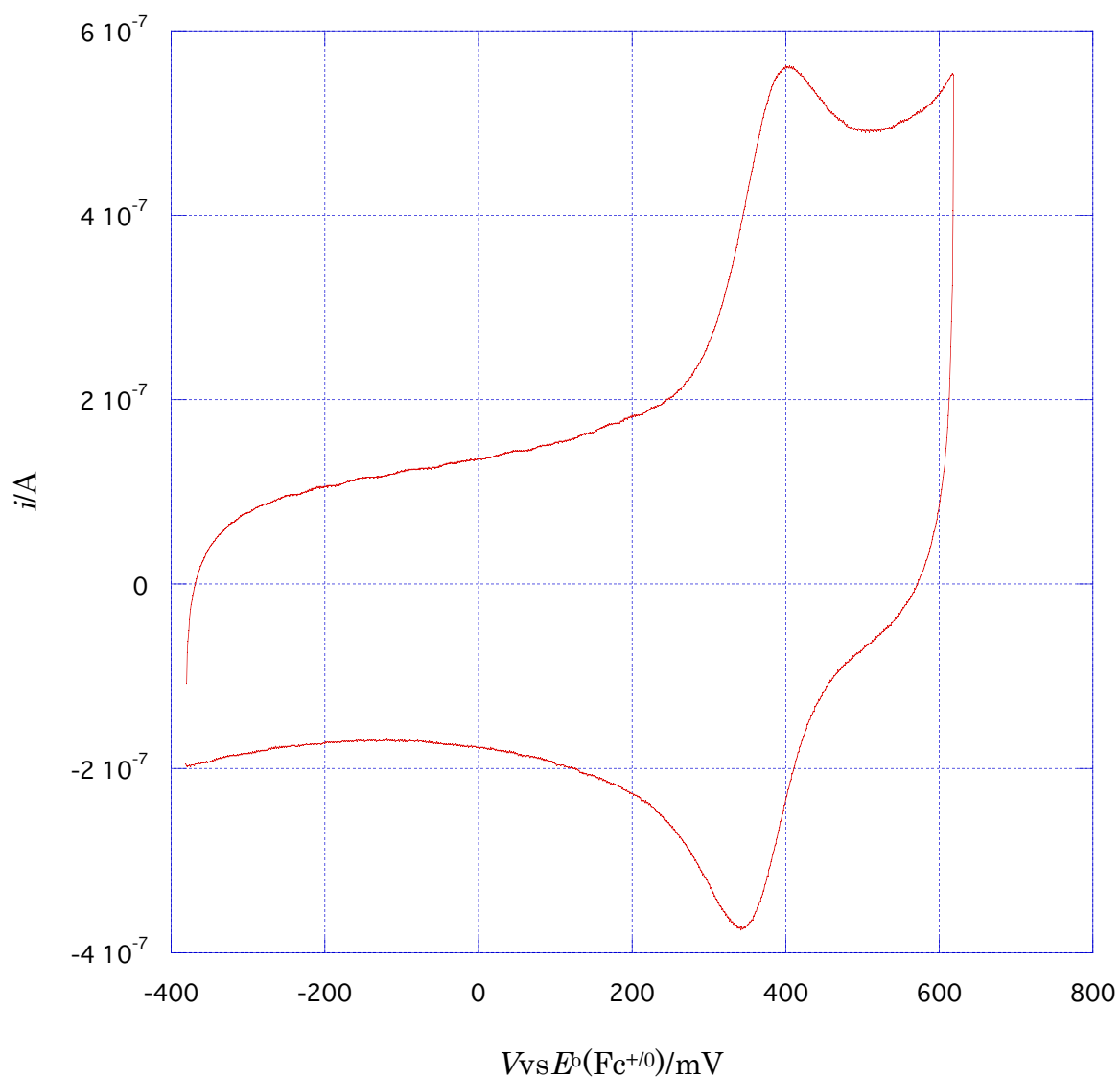
(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



$[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.2 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = -585 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 112 \text{ mV}$

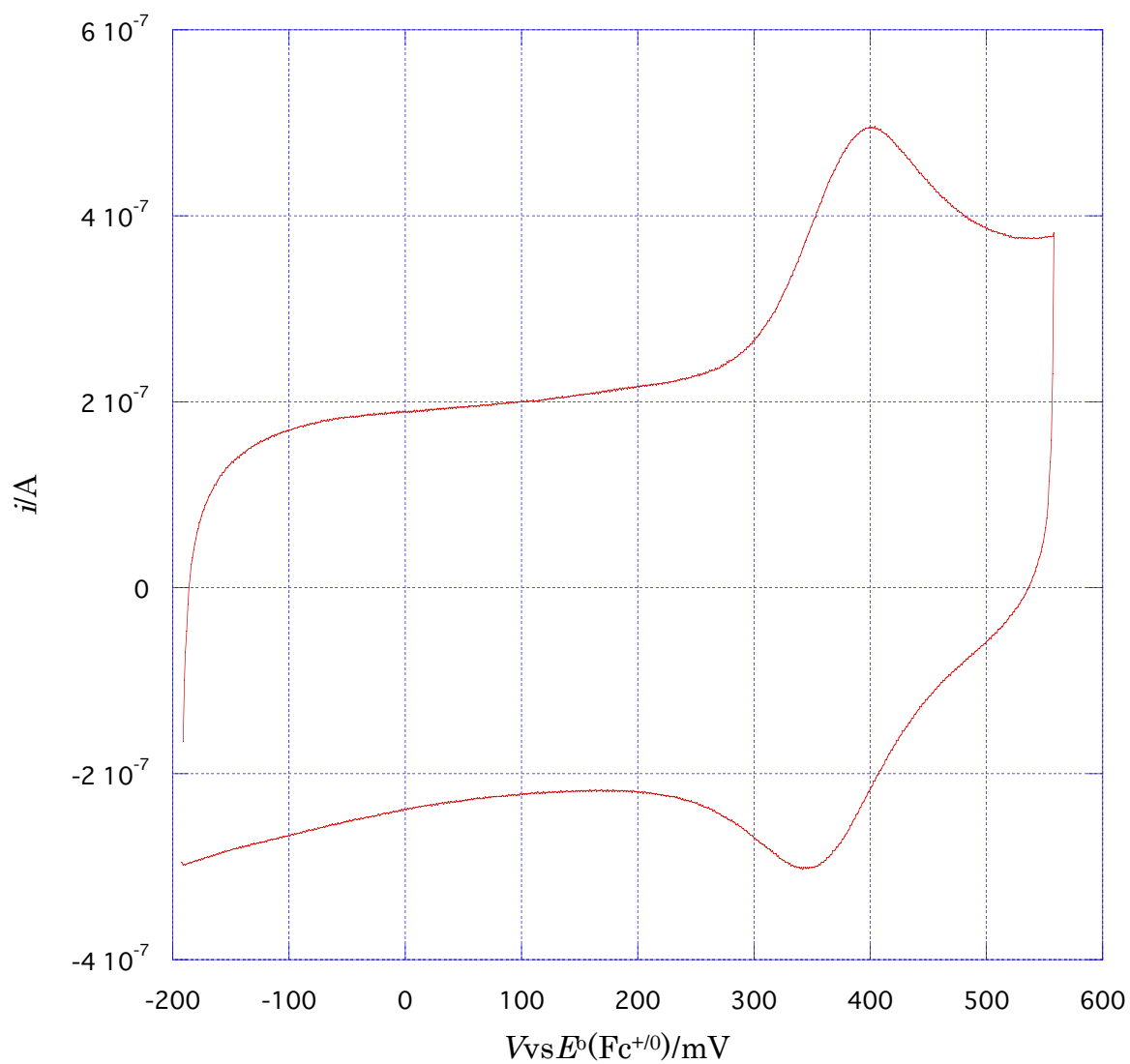


図 3-2-5.AN 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{1+/0}$  のサイクリックボルタモグラム  
(a) 支持電解質 TBAP



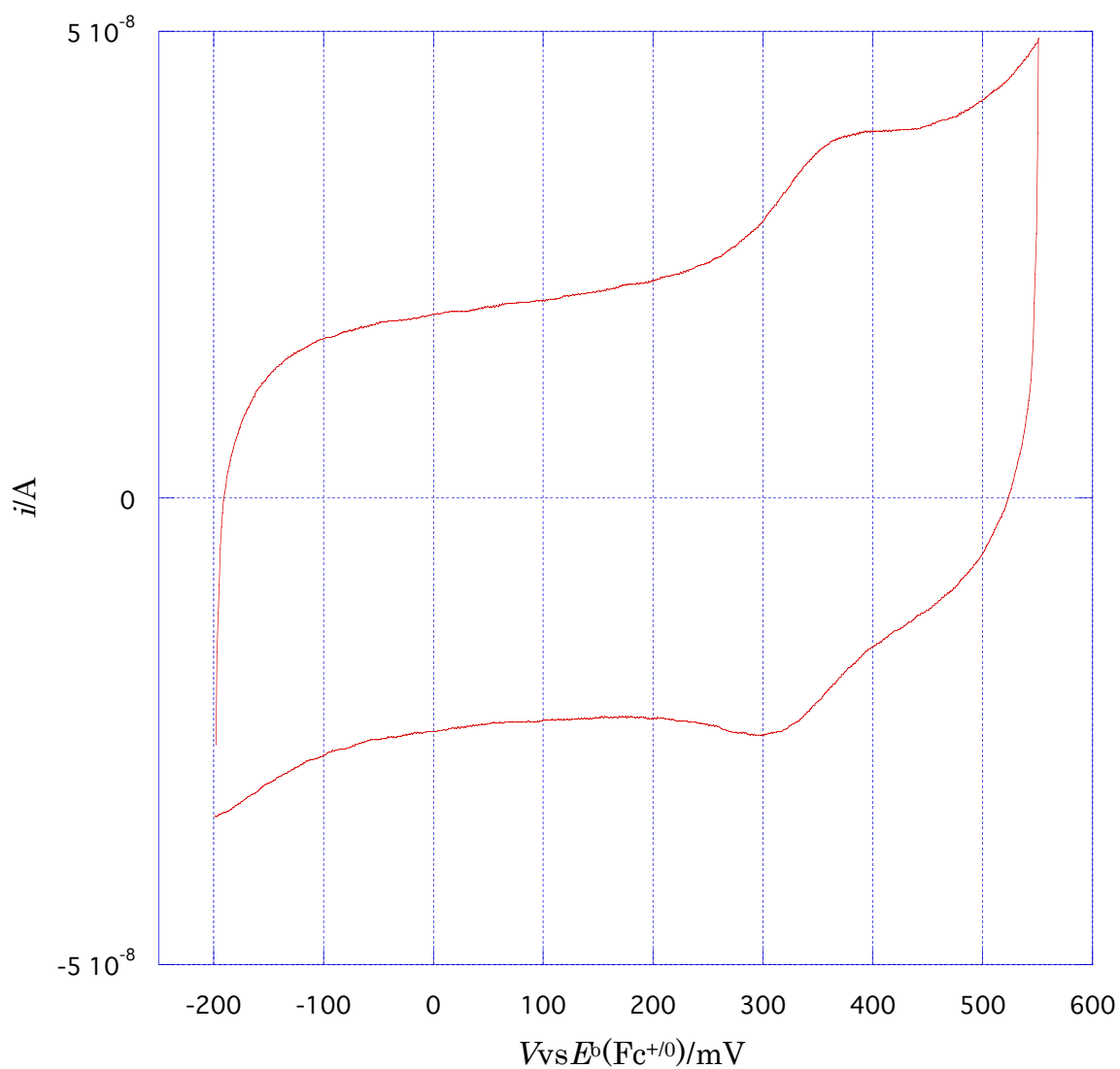
$[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.98 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{TBAP}] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = 372 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 100 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p = 60 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



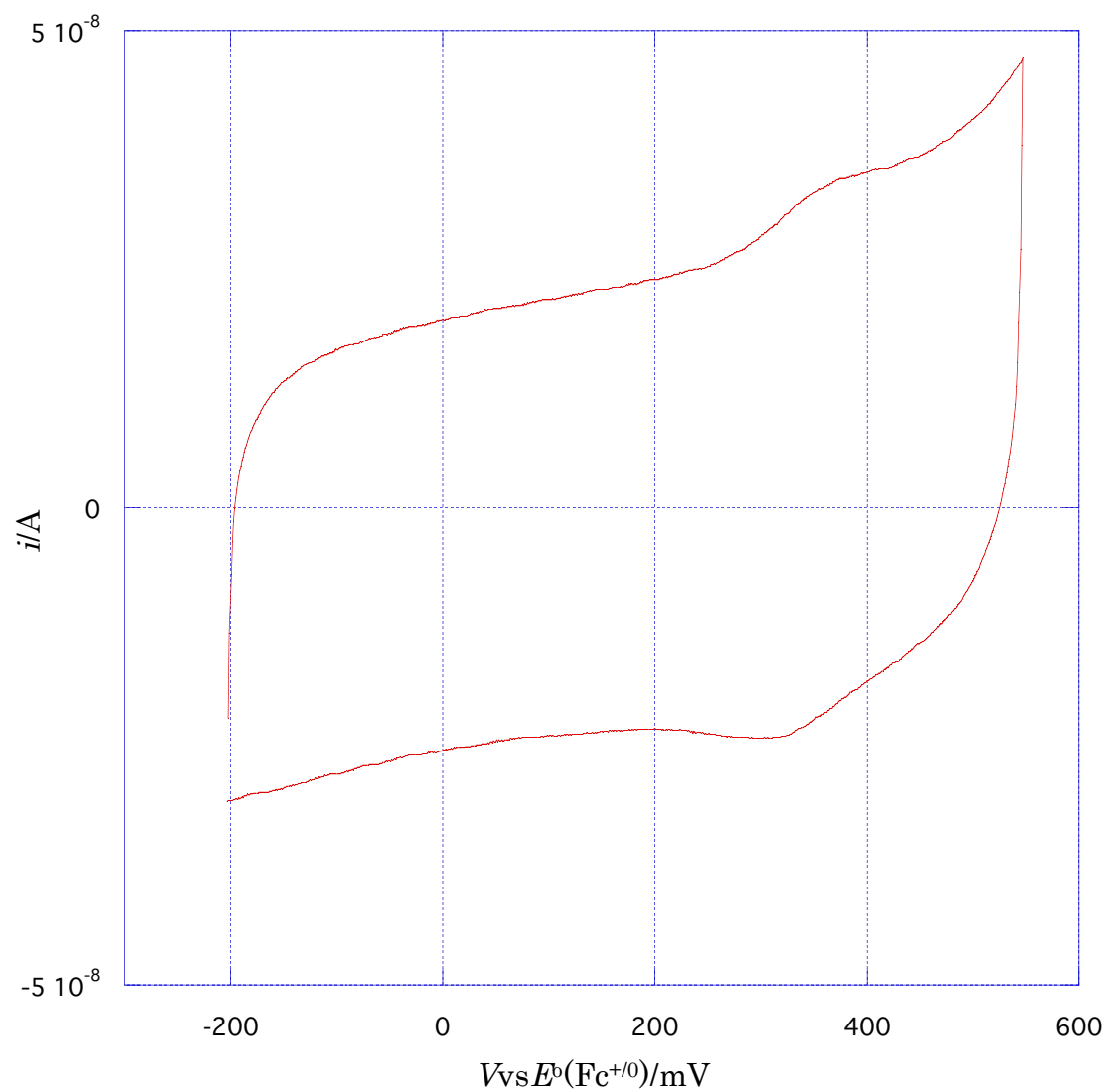
$[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.78 \text{ mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1 \text{ mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = 373 \text{ mV}$ , 走 引 速 度  $v = 100 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 60 \text{ mV}$

図 3-2-6.BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  のサイクリックボルタモグラム  
(a) 支持電解質なし



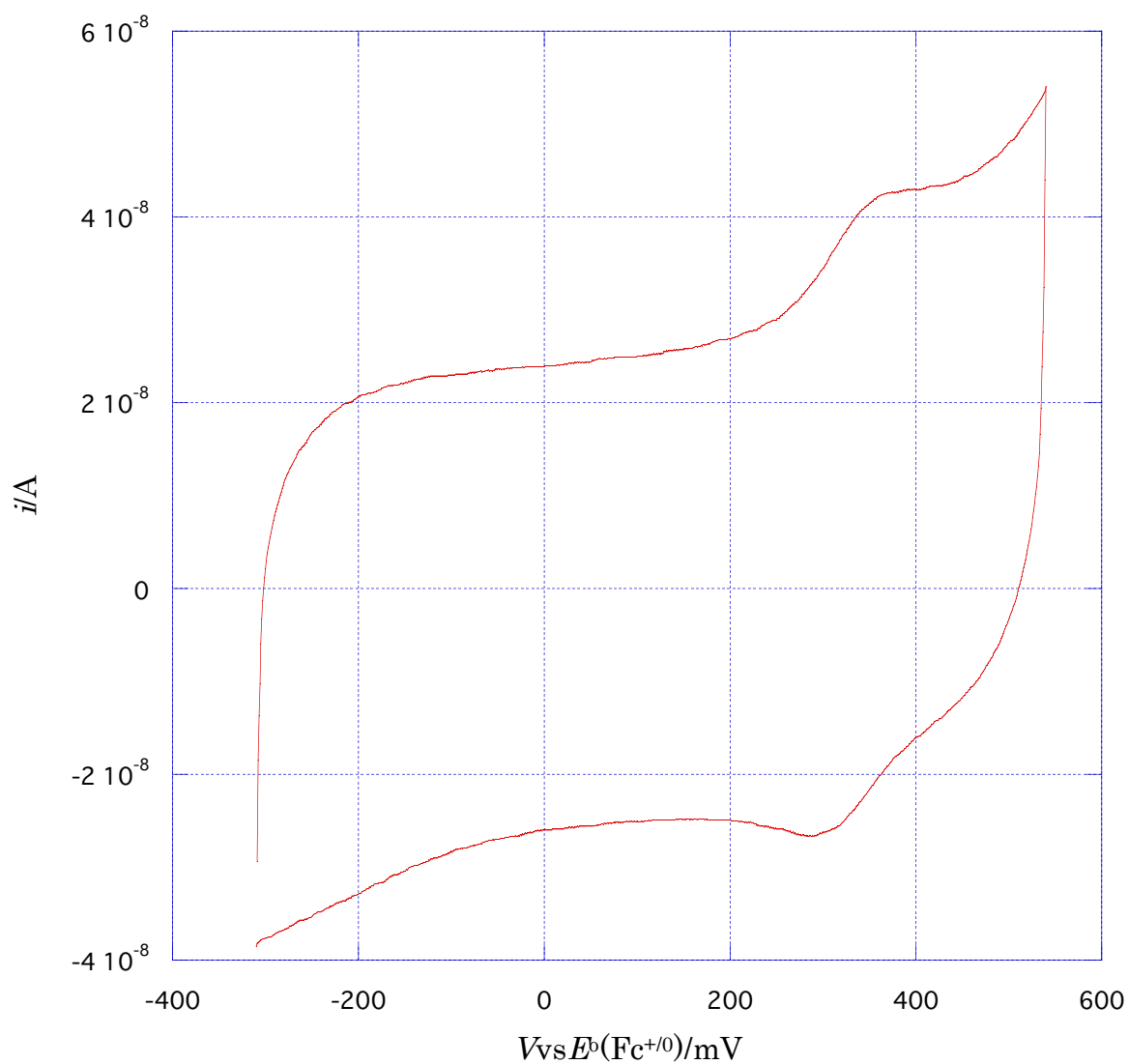
$[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.16 \text{ mmol/kg}$ ,  $E^0(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = 330 \text{ mV}$ , 走引速度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p = 68 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



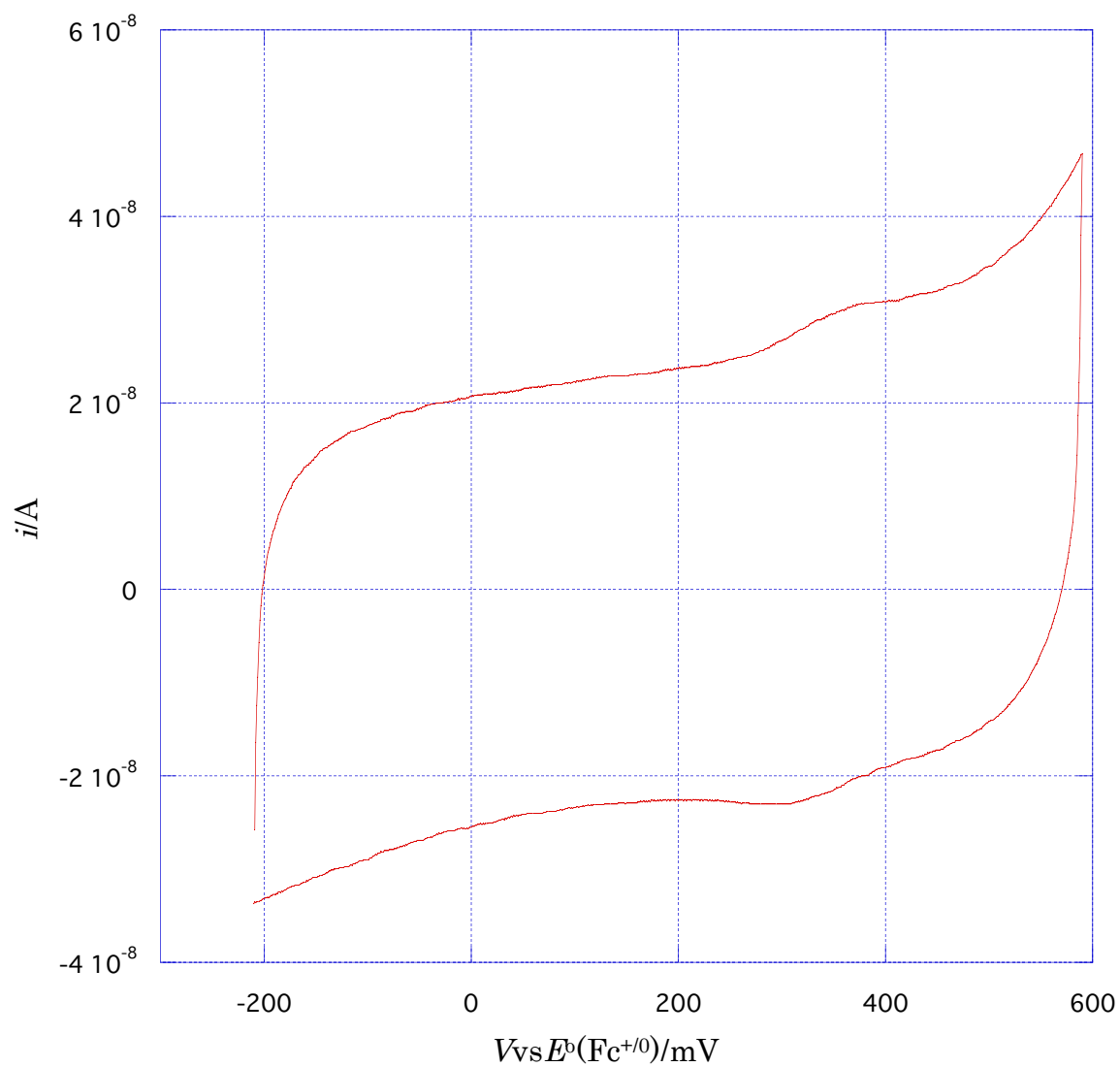
$[\text{Zn}(\text{TPP})]=0.14\text{mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2]=0.1\text{mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vsFc}^0/\text{Fc}^+)=329\text{mV}$ , 走 引 速 度  $v=20\text{mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p=55\text{mV}$

図 3-2-7.PMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+ \cdot 0}$  のサイクリックボルタモグラム  
(a) 支持電解質なし



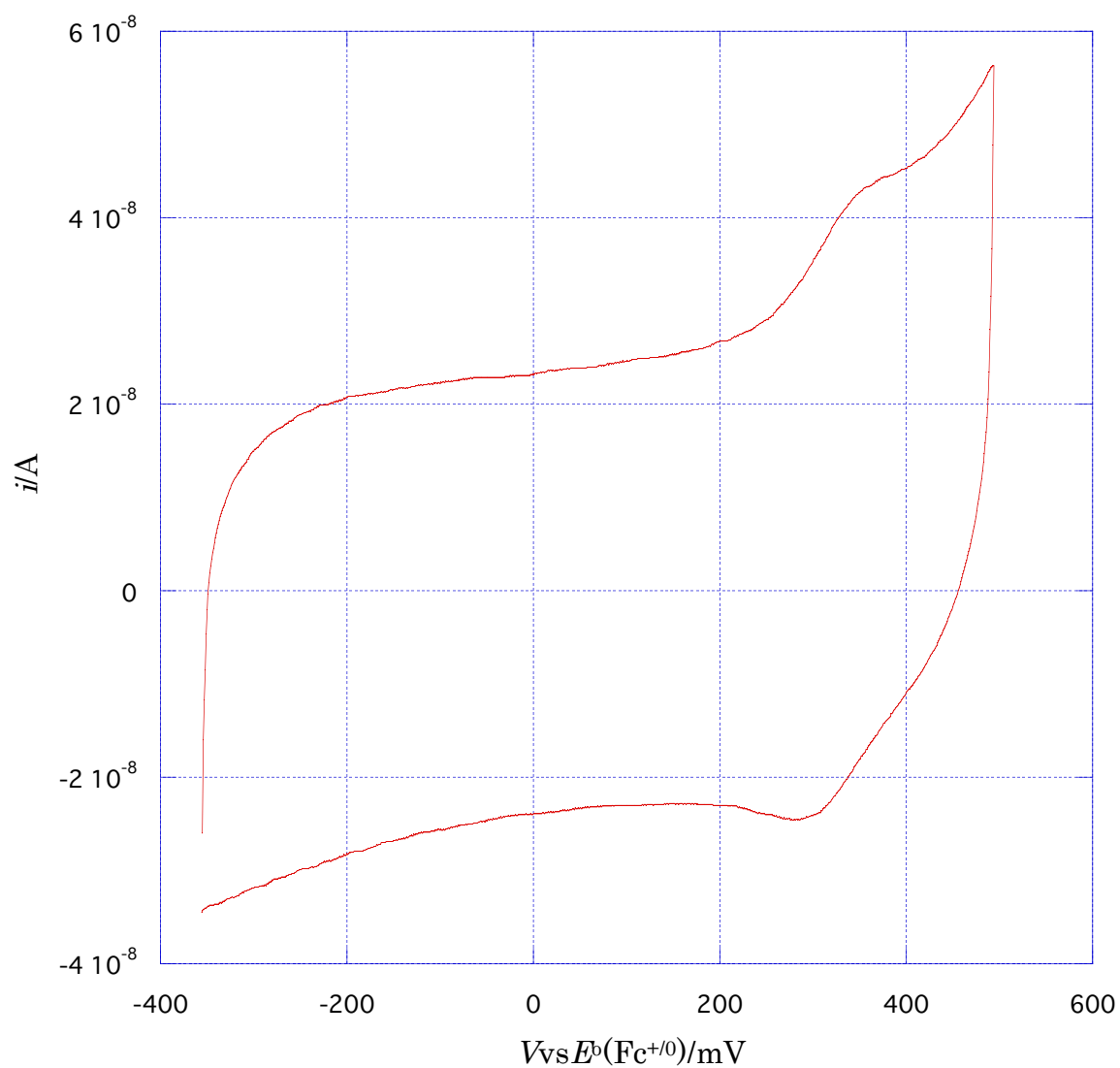
$[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.16 \text{ mmol/kg}$ ,  $E^b(\text{vs Fc}^0/\text{Fc}^+) = 320 \text{ mV}$ , 走引速度  $v = 20 \text{ mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^b = 69 \text{ mV}$

(b) 支持電解質  $\text{LiNTf}_2$



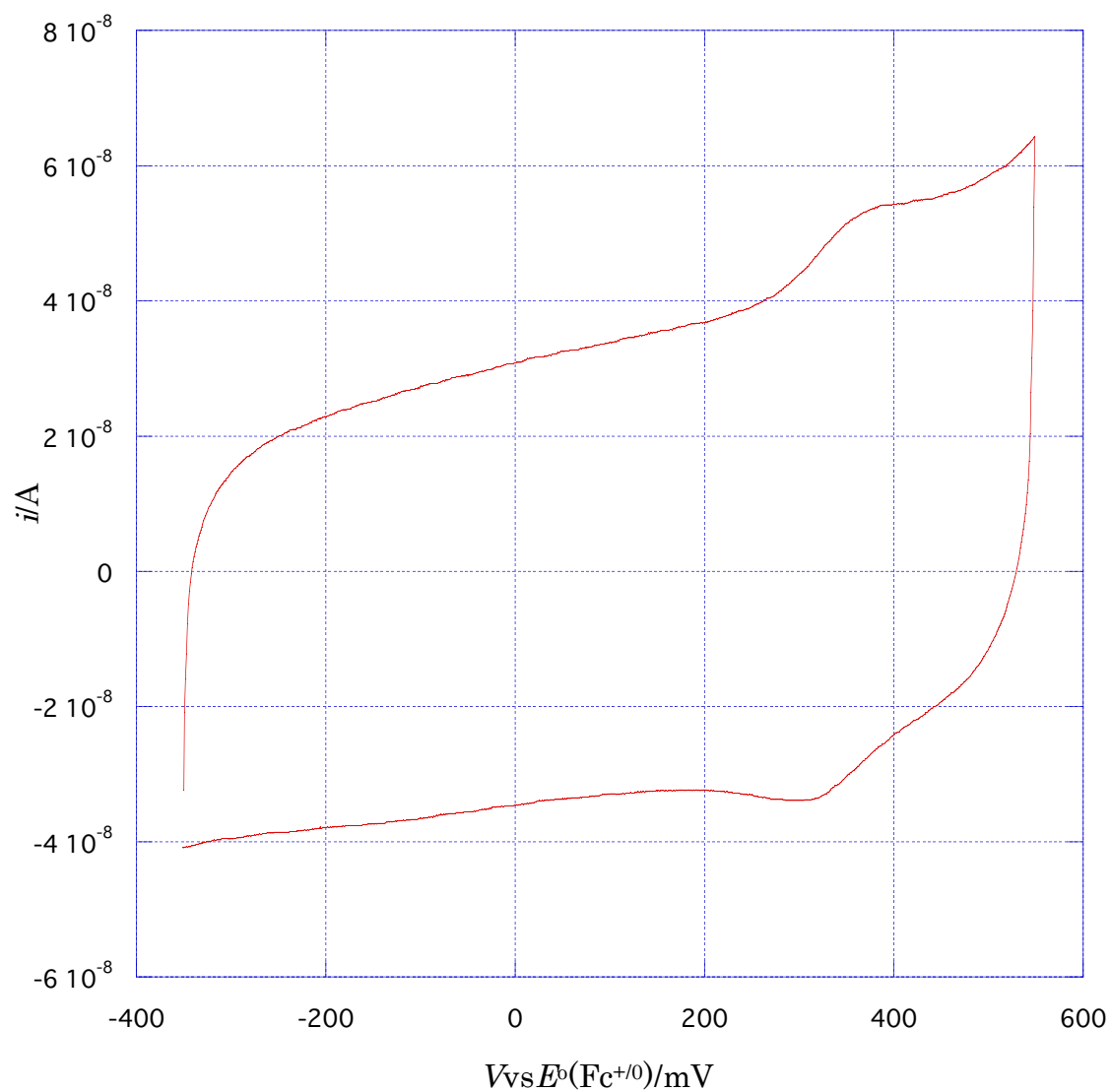
$[\text{Zn}(\text{TPP})]=0.15\text{mmol/kg}$ ,  $[\text{LiNTf}_2]=0.1\text{mol/kg}$ ,  $E^b(\text{vsFc}^0/\text{Fc}^+)=327\text{mV}$ , 走 引 速 度  $v=20\text{mV/s}$ , ピーク間の電位差  $\Delta E^p=71\text{mV}$

図 3-2-8.HMIM 中における $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$ のサイクリックボルタモグラム  
(a)支持電解質なし



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=0.14\text{mmol/kg}$ ,  $E^{\circ}(\text{vsFc}^0/\text{Fc}^+)=316\text{mV}$ , 走引速度  $v=20\text{mV/s}$ , ピーク間の電位差 $\Delta E_p=70\text{mV}$

(b) 支持電解質 LiNTf<sub>2</sub>



[Zn(TPP)]=0.14mmol/kg,[LiNTf<sub>2</sub>]=0.1mol/kg, $E^b(vsFc^0/Fc^+)$ =331mV, 走 引 速 度  $v$ =20mV/s, ピーク間の電位差 $\Delta E^p$ =65mV



表 3-2-1. [Co(sep)]<sup>2+/3+</sup>錯体対の電気化学測定の結果

	Supporting electrolyte	$E^b([Co(sep)]^{2+/3+})$ vs $E^b(Fe^{0/+})$ /mV	Scan rate $v$ /mVs <sup>-1</sup>	$E_p$ (anodic) vs $E^b(Fe^{0/+})$ /mV	$i_p$ (anodic)/ $\mu$ A	$E_p$ (cathodic) vs $E^b(Fe^{0/+})$ /mV	$i_p$ (cathodic)/ $\mu$ A	Peak separation $\Delta E_{p-p}$ /mV
AN	TBAP <sup>a</sup>	-736 <sup>d</sup>	100	-702	1.08	-770	-1.88	68
AN	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-681 <sup>d</sup>	100	-635	1.21	-727	-1.83	93
BMIM	--c	-586 <sup>d</sup>	20	-542	9.67x10 <sup>-2</sup>	-630	-0.114	88
BMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-580 <sup>d</sup>	20	-515	9.79x10 <sup>-2</sup>	-645	-0.102	130
PMIM	--c	-593 <sup>e</sup>	20	-551	8.53x10 <sup>-2</sup>	-634	-9.60 x10 <sup>-2</sup>	83
PMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-580 <sup>d</sup>	20	-523	8.75x10 <sup>-2</sup>	-638	-0.104	115
HMIM	--c	-596 <sup>d</sup>	20	-556	8.73x10 <sup>-2</sup>	-637	-9.84x10 <sup>-2</sup>	82
HMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-585 <sup>f</sup>	20	-529	9.98x10 <sup>-2</sup>	-640	-0.110	112
AN	TBAP <sup>a</sup>	-733 <sup>d</sup>	20	-696	0.278	-770	-0.890	74
AN	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-679 <sup>d</sup>	20	-636	0.385	-722	-0.845	86
BMIM	--c	-591 <sup>d</sup>	100	-532	0.265	-649	-0.287	117
BMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-598 <sup>d</sup>	100	-492	0.256	-705	-0.273	213
PMIM	--c	-601 <sup>e</sup>	100	-551	0.208	-651	-0.225	100
PMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-581 <sup>d</sup>	100	-514	0.275	-648	-0.302	134
HMIM	--c	-598 <sup>d</sup>	100	-550	0.238	-646	-0.266	96
HMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-596 <sup>f</sup>	100	-507	0.258	-684	-0.297	177

支持電解質濃度: a, 0.1 mol / kg(TBAP); b, 0.1 mol / kg(LiNTf<sub>2</sub>); c, 支持電解質なし

金属錯体の濃度: d, [Co(sep)(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] = 1.0 mmol / kg; e, [Co(sep)(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] = 0.99 mmol / kg; f, [Co(sep)(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] = 1.2mmol / kg.

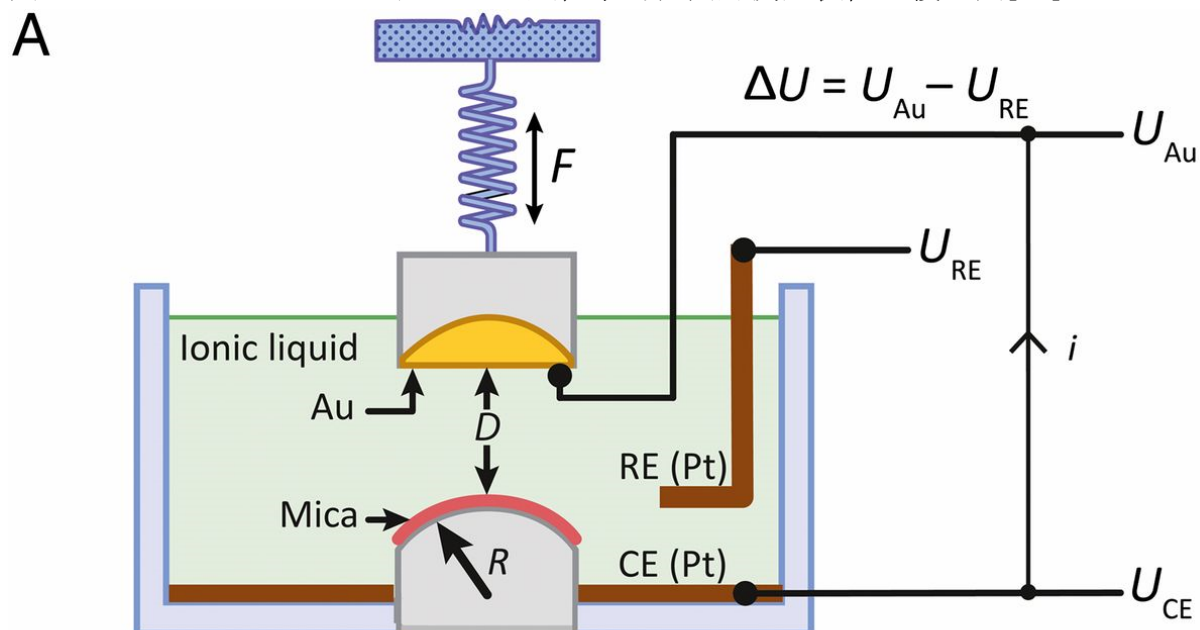
表 3-2-2. [Zn(TPP)]<sup>+•/0</sup> 錯体対の電気化学測定の結果

	Supporting electrolyte	$E^b([Zn(TPP)]^{+•/0})$ vs $E^b(Fe^{0/+})/mV$	Scan rate $v/mVs^{-1}$	Peak separation $\Delta E^{p-p}/mV$
AN	TBAP <sup>a</sup>	372 <sup>d</sup>	100	60
AN	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	373 <sup>e</sup>	100	60
BMIM	--c	330 <sup>f</sup>	20	68
BMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	329 <sup>g</sup>	20	55
PMIM	--c	320 <sup>f</sup>	20	69
PMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	327 <sup>h</sup>	20	71
HMIM	--c	316 <sup>g</sup>	20	70
HMIM	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	331 <sup>g</sup>	20	65

支持電解質濃度: a, 0.1 mmol / kg(TBAP); b, 0.1 mol / kg(LiNTf<sub>2</sub>); c, 支持電解質なし

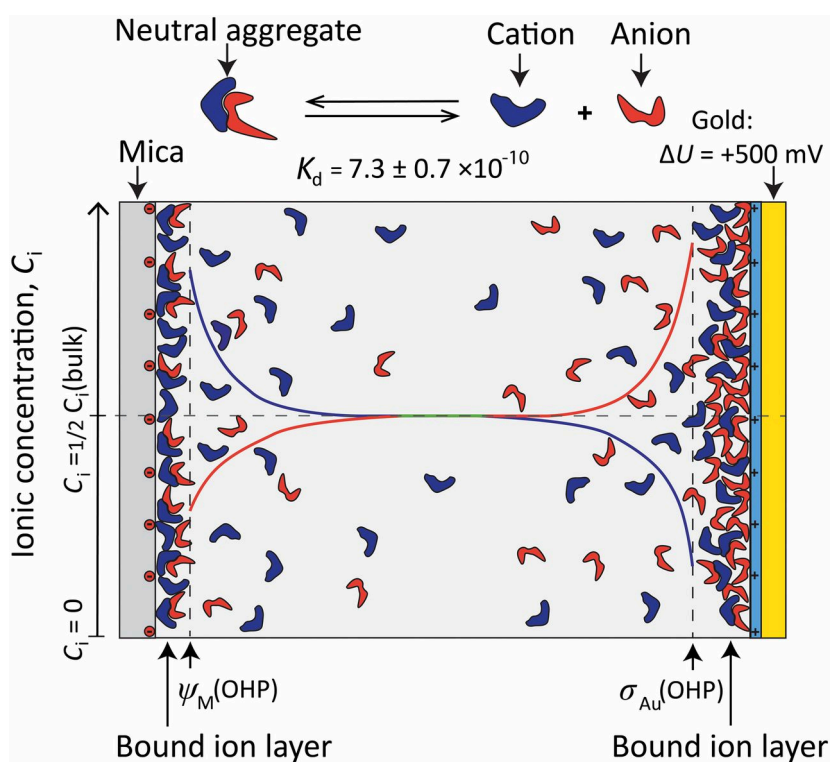
金属錯体の濃度: d, [Zn(TPP)] < 0.98 mmol / kg; e, [Zn(TPP)] < 0.78 mmol / kg; f, [Zn(TPP)] < 0.16 mmol / kg; g, [Zn(TPP)] = 0.14 mmol / kg; h, [Zn(TPP)]=0.15mmol/kg.

図 3-2-9. Israelachvili らが用いた電気化学的表面力測定装置の模式図[41]



金電極に一定の電位 $\Delta U$ を加えて、電極表面間の距離  $D$  を変化させながら電極表面間に働く力  $F$  を測定した。

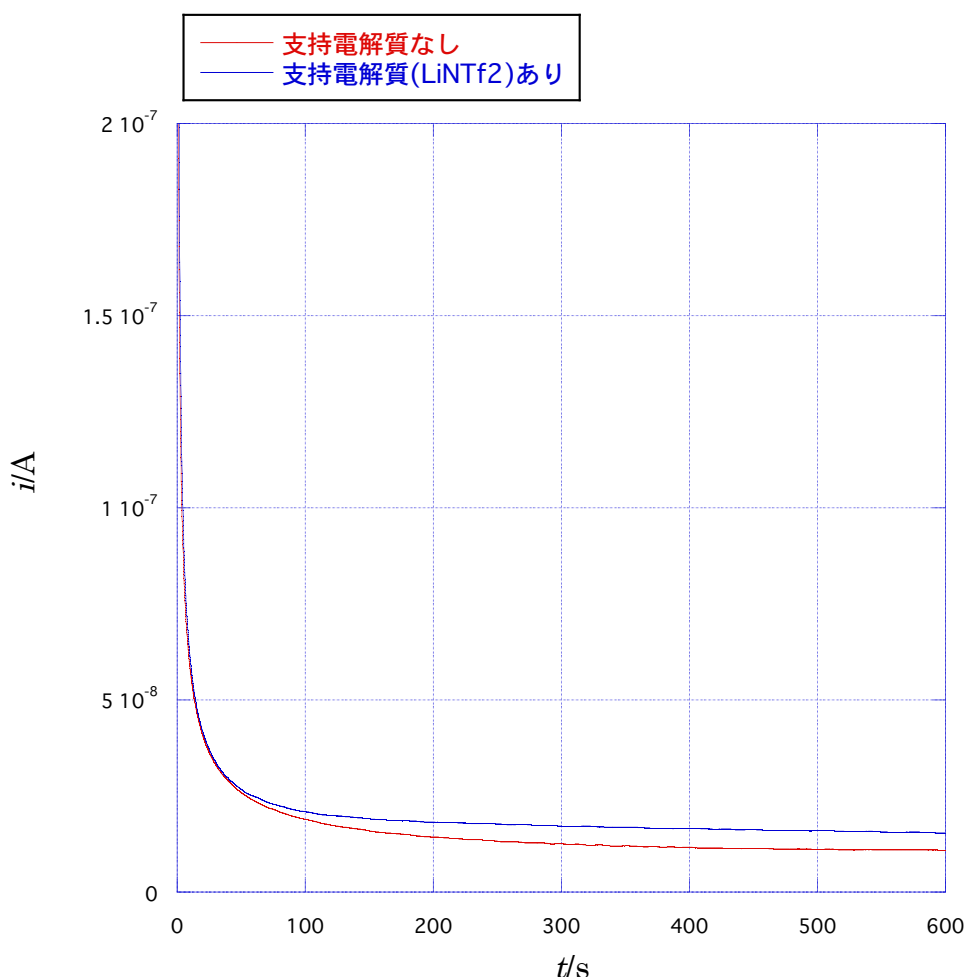
図 3-2-10. イオン液体 BMIMNTf<sub>2</sub> によって作られる電気二重層の模式図[41]



### 3-2-2. 限界電流の測定

図 3-2-11 に PMIM 中における  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  錯体の限界電流の測定結果を示した。理論的に、観測される電流値は拡散電流と泳動電流の和として現される。従って、溶液に指示電解質をくわえて泳動による効果を減少させると、観測される電流値は拡散電流のみとなるために小さくなる。観測された限界電流は、支持電解質を加えて測定した場合は  $15.4\text{nA}$  であり、加えずに測定した場合は  $10.9\text{nA}$  であった。支持電解質を加えた場合の方が限界電流の値が大きかったの、IL 中における電気化学測定においては支持電解質を加えても泳動電流による効果は現れておらず無視できることがわかった。指示電解質をくわえた方が観測電流値が大きくなったのは、電気二重層の構造変化による電位の変化と、支持電解質の添加によって溶媒構造が破壊された効果によると考えられる。

図 3-2-11. PMIM 中における  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  錯体の限界電流の測定



支持電解質なし :  $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 0.99\text{mmolkg}^{-1}$

支持電解質あり :  $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0\text{mmolkg}^{-1}$ ,  $[\text{LiNTf}_2] = 0.1\text{molkg}^{-1}$

### 3-2-3. 考察

マーカスによる電極電子移動反応の理論では、電極表面での不均一系での電子交換反応は、同一の化学種の均一系における自己交換反応と鏡像関係 ( $\Delta G^*_{\text{heterogeneous}} = \Delta G^*_{\text{homogeneous}}/2$ ) にあることが知られている[22]。この考え方は、外圏と内圏の緩和のようすが、電極電子移動反応では均一系の電子交換に対して鏡面(半分)の関係にあることを仮定しており、その場合には電極表面(電気二重層の外側で電子移動が実際に起こる場所)でおこる電子移動反応に関係する化学種と均一系の電子移動反応に関わる反応種の周囲の環境は同じでなくてはならない。不均一系の電子移動反応と均一系の電子移動反応では、速度定数の次元が大きく異なり、二つの電子移動反応速度定数を比較することは困難であるが、反応速度定数の溶媒依存性が両方の系で同じであれば反応種の周囲の溶媒構造を含む反応環境も同じであることが示唆される。Fawcett らによれば、フェロセン/フェリシニウム対の電極電子移動反応では、イオン液体の解離による溶媒物性変化が反応に影響を与えていると報告されている[36]。本研究で検討される均一系電子移動反応のイオン液体の種類に対する依存性が Fawcett らによる報告と一致すれば、イオン液体が溶存イオンの周りでも解離していることの有力な証拠となる。

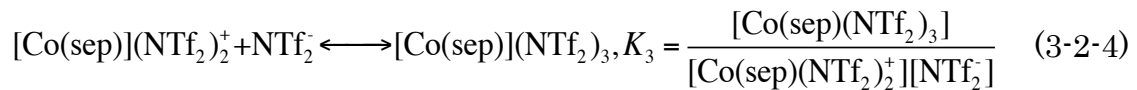
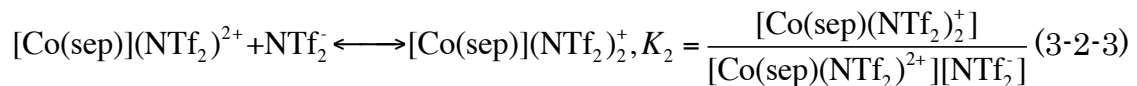
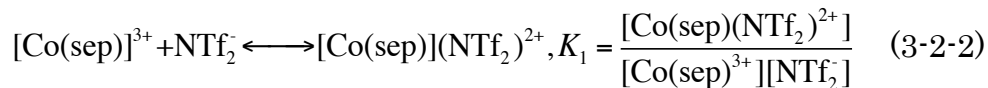
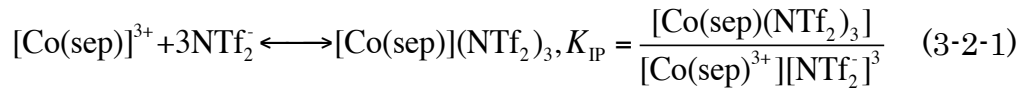
分子性溶媒中では、支持電解質の存在により電気二重層が形成されるとともに、電荷を有する化学種の拡散層における移動は拡散のみに支配される。これは電極近傍における泳動の効果が支持電解質の存在によって消失するためである。電荷密度の大きな Co(III)錯イオンでは、その電荷がイオン対生成によって完全に消失していない限り泳動の効果が現れ、電流値は純粋な拡散過程で観測されるものよりも大きくなる。自らが解離する性向のない分子性液体中での電気化学測定では支持電解質が存在しないと拡散のみに支配されたシグナルを観測することはできない(水を溶媒とした場合でも結果は同様である)。今回観測されたデータによれば、表 3-2-1 に示したように純粋なイオン液体中でも支持電解質を加えた場合でも、ピーク電流値の変化はほとんど見られなかった。この結果はイオン液体中では拡散層においてもイオン液体の解離があるか、または Co(III)イオンはイオン液体中で完全に無電荷(イオン対を形成している)で存在していることを示している。もし拡散層においてもイオン液体が解離しているのであれば、電荷を有する金属錯体はイオン液体分子を構成するアニオン部位により取り囲まれて安定化し、さらに金属錯体を取り巻くアニオン部位は、その周囲のカチオン部位に取り囲まれて存在していると考えられる。表 3-2-3 に、イオン液体が解離していない場合に理論的に計算されるイオン対生成定数を示した。表に示すように、低濃度におけるイオン会合定数はさほど小さくなく、Co(III)錯イオンの電荷が完全に消失しているとは考えられない。従って、本研

究で得られた電気化学測定の結果は、拡散層においても **Co(III)** イオンの周りのイオン液体は解離しており、錯イオンの形式電荷を十分に相殺していることを示している。その結果、本研究で用いた低い **Co(III)** 錯体濃度では正電荷をもつ金属錯体は周囲のイオン液体のアニオン部位およびカチオン部位を比較的自由に交換しながらスムーズに拡散すると結論される。一方、イオン半径の小さな **Li<sup>+</sup>** イオンを加えると、その大きな電荷密度によってこのような構造は破壊され、錯体イオンのスムーズな拡散が阻害されると考えられる。

表 3-2-3. イオン液体が解離していない場合の **[Co(sep)]<sup>3+</sup>** と **NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>** のイオン対生成定数

	$\epsilon_D$	<b>[Co(sep)(NTf<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]</b> /molkg <sup>-1</sup>	$K_1^a$	$K_2^b$	$K_3^c$	$K_{IP}^d$
<b>BMIM, PMIM, HMIM</b>	17.5	1.0x10 <sup>-3</sup>	1.84x10 <sup>4</sup>	236	32.0	1.39x10 <sup>8</sup>
<b>BMIM</b>	26.1	1.0x10 <sup>-3</sup>	980	62.7	19.2	1.18x10 <sup>6</sup>
	13.7	1.0x10 <sup>-3</sup>	1.89x10 <sup>5</sup>	672	48.0	6.10x10 <sup>9</sup>
<b>PMIM</b>	26.6	1.0x10 <sup>-3</sup>	872	59.4	18.8	9.74x10 <sup>5</sup>
	13.0	1.0x10 <sup>-3</sup>	3.31x10 <sup>5</sup>	864	53.0	1.51x10 <sup>10</sup>
<b>HMIM</b>	26.8	1.0x10 <sup>-3</sup>	833	58.2	18.6	9.04x10 <sup>5</sup>
	12.7	1.0x10 <sup>-3</sup>	4.27x10 <sup>5</sup>	969	55.4	2.29x10 <sup>10</sup>

**[Co(sep)]<sup>3+</sup>** 錯イオンと **NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>** アニオンのイオン対生成反応とイオン対生成反応は、式(3-2-1)で表される。また、この反応は、式(3-2-2)~(3-2-4)によってあらわすこともできる。このとき、式(3-2-1)のイオン対生成の平衡定数  $K_{IP}$  は、反応の各段階に対応する逐次平衡定数 ( $K_1$ ~ $K_3$ ) の積によってあらわされる。反応(3-2-2)~(3-2-4)は **Co(III)** 錯イオンと **NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>** アニオンが 1:1 で会合する反応なので、式(3-2-5)と(3-2-6)によってイオン対生成の逐次平衡定数を計算することができる。



$$K_{OS} = \frac{4\pi N_A a^3}{3000} \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right) \quad (3-2-5)$$

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon a (1 + \kappa a)}, \kappa = \sqrt{\frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 \epsilon k_B T}} \quad (3-2-6)$$

$I$  はイオン強度,  $a$  は  $\text{Co(III)}$  カチオンおよび  $\text{NTf}_2^-$  アニオンのイオン半径の和 ( $a = r(\text{Co}) + r(\text{NTf}_2^-)$ )

a:  $z_1 = 3, z_2 = -1, r(\text{Co}) = 4 \text{ \AA}, r(\text{NTf}_2^-) = 3 \text{ \AA}, [\text{Co}(\text{sep})^{3+}] = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,

$[\text{NTf}_2^-] = 3.0 \text{ mmol kg}^{-1}, I = 6.0 \text{ mmol kg}^{-1}$

b:  $z_1 = 2, z_2 = -1, r(\text{Co}) = 7 \text{ \AA}, r(\text{NTf}_2^-) = 3 \text{ \AA}, [\text{Co}(\text{sep})(\text{NTf}_2)^{2+}] = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,

$[\text{NTf}_2^-] = 3.0 \text{ mmol kg}^{-1}, I = 3.5 \text{ mmol kg}^{-1}$

c:  $z_1 = 1, z_2 = -1, r(\text{Co}) = 10 \text{ \AA}, r(\text{NTf}_2^-) = 3 \text{ \AA}, [\text{Co}(\text{sep})(\text{NTf}_2)_2^+] = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,

$[\text{NTf}_2^-] = 3.0 \text{ mmol kg}^{-1}, I = 2.0 \text{ mmol kg}^{-1}$

d:  $K_{\text{IP}} = K_1 K_2 K_3$

表 3-2-1 に示したように IL 中における  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対の CV の酸化波と還元波のピーク間電位差は、60mV よりも大きく、擬可逆的なシグナルが観測された。このことから、 $\text{Co}^{3+/2+}$  間の電子交換反応は比較的遅いことが分かった。実際、 $\text{Co(III)}$  錯体のアセトニトリル中における電子交換速度定数は  $5.1 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-2}$  [42] と小さく (内圏活性化エネルギーが大きいことに起因することが知られている)、この実験結果はイオン液体中における反応速度定数も大きくないことを示している。また、支持電解質  $\text{LiNTf}_2$  を加えて測定すると、 $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対の CV のピーク間電位差は、拡大した。このことから、CV の可逆性が低下することがわかった。掃引速度などの測定条件は同じであるので、このような CV シグナルの変化は加えられた塩の存在によって可逆/擬可逆的な CV シグナルの観測に必要とされる理想的な拡散挙動 (バルクから電極表面への溶質の拡散によって電極電子移動反応が支配されている状況) が阻害されることを示している。すなわち添加された  $\text{LiNTf}_2$  は IL 中において 'structure breaker' 「構造破壊材」として機能していることが分かった。すなわち添加された  $\text{LiNTf}_2$ 、とくに  $\text{Li}^+$  イオンは、その大きな電荷密度とイオン液体を構成するイオンよりも非常に小さいイオン半径によって、IL 中において溶媒構造を破壊し、溶質イオンのスムーズな拡散挙動を破壊する「構造破壊材」として機能していると考えられる。

表 3-2-2 によると、AN および IL 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+ \cdot / 0}$  錯体対の CV のピーク間電位差は、60mV 程度であり、可逆的なシグナルが観測された。このことから、 $\text{Zn}^{+ \cdot / 0}$  間の電子移動過程は  $\text{Co(III/II)}$  錯体対の電子移動速度と比べて速いことがわかった。支持電解質として  $\text{LiNTf}_2$  を加えた場合でもピーク間電位差は変化せず、可逆的なシグナルが観測された。これは、 $\text{ZnTPP}$  錯体が無電荷であ

り拡散に際して溶存イオンの影響を受けにくいこと、電位が正であるためイオン液体を構成するアニオンと共通の陰イオンを用いているので二重層の構造が影響を受けにくいことと、電極電子移動反応速度が非常に大きい（均一系での電子交換速度定数はアセトニトリル中で  $1.4 \times 10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  (298K) [43] であることがわかっている）ことのほか、大きな分子であり、電荷の小さな ZnTPP 錯体は周囲の溶媒環境の影響を受けにくいことによると考えられる。

AN 中の  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  錯体対の CV では、支持電解質を TBAP から  $\text{LiNTf}_2$  に変更した場合でも、Co 錯体の場合と異なり  $E^0$  はシフトしなかった。これは、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  錯体対の  $E^0$  は正であるので作用電極の表面にはアニオンが多く存在しており、 $\text{LiNTf}_2$  (とくにカチオンである電荷密度の大きい  $\text{Li}^+$ ) を加えたことによる電気二重層の構造への影響が小さいためであると考えられる。 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  錯体対の周囲の溶媒環境も  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+}$  の電荷密度が非常に小さいので、 $\text{LiNTf}_2$  による影響を受けにくいと思われる。以上の電気化学的測定結果に基づき、電子移動反応の測定は支持電解質を加えずに実行した。

表 3-2-4 に AN および支持電解質を加えない場合の IL 中における  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対と  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  錯体対の  $E^0$  を示した。支持電解質は AN 中の測定では TBAP または  $\text{LiNTf}_2$  を使用した。また、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/*}$  錯体対の  $E^0$  (三重項励起状態の  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  と  $\pi$  カチオンラジカル  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$  間の酸化還元電位,  $E^0([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/*})$ ) は、基底状態の  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  と  $\pi$  カチオンラジカル  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$  間の酸化還元電位  $E^0([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0})$  から三重項励起状態の励起エネルギーを電位に換算したもの ( $E_{0-0}(\text{Zn}^{0-*})$ ) を引くことにより計算できる (式 (3-2-7)) [44]。ここで、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  のりん光スペクトルでは、極大りん光波長がおおよそ 778nm に観測されており、その波長は溶媒の種類によってはほとんど変化しない [45, 46]。このピークは  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  の三重項励起状態から基底状態への電子遷移によるものであるため、三重項励起状態の励起エネルギーは 1.59eV (ピーク波長を  $E = h\nu$  によってエネルギーに変換したもの) である。三重項状態の励起エネルギー 1.59eV は、電位に換算すると 1.59V であるので、この値を用いて式 (3-2-7) から  $E^0([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/*})$  を計算した。この結果も表 3-2-4 に示した。

$$E^0([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/*}) = E^0([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}) - E_{0-0}(\text{Zn}^{0-*}) \quad (3-2-7)$$

ここで、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応の平衡定数  $K_{12}$  及び反応の自由エネルギー  $\Delta G_{12}^0$  は式 (3-2-8) により表されるので、表 3-2-4 に示した  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/*}$  錯体対および  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対間の酸化還元電位を用いて、これ



らの値を計算した。その結果を表 3-2-5 に示した。

$$\Delta G_{12}^{\circ} = -RT \ln K_{12} = -F(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) \quad (3-2-8)$$

表 3-2-4. 観測された  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  および  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$ 、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+}$  の酸化還元電位

	Supporting electrolyte	$E^b([\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+})$ vs $E^b(\text{Fc}^{0/+})/\text{mV}$	$E^b([\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0})$ vs $E^b(\text{Fc}^{0/+})/\text{mV}$	$E^b([\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+})$ vs $E^b(\text{Fc}^{0/+})/\text{V}$
AN	TBAP <sup>a</sup>	-736 <sup>d</sup>	372 <sup>f</sup>	-1.22
AN	LiNTf <sub>2</sub> <sup>b</sup>	-681 <sup>d</sup>	373 <sup>g</sup>	-1.22
BMIM	-- <sup>c</sup>	-586 <sup>d</sup>	330 <sup>h</sup>	-1.26
PMIM	-- <sup>c</sup>	-593 <sup>e</sup>	320 <sup>h</sup>	-1.27
HMIM	-- <sup>c</sup>	-596 <sup>d</sup>	316 <sup>i</sup>	-1.27

支持電解質濃度: a, 0.1 mmol / kg(TBAP); b, 0.1 mol / kg(LiNTf<sub>2</sub>); c, 支持電解なし 金属錯体の濃度: d,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{NTf}_2)_3] = 1.0 \text{ mmol / kg}$ ; e,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{NTf}_2)_3] = 0.99 \text{ mmol / kg}$ ; f,  $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.98 \text{ mmol / kg}$ ; g,  $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.78 \text{ mmol / kg}$ ; h,  $[\text{Zn}(\text{TPP})] < 0.16 \text{ mmol / kg}$ ; i,  $[\text{Zn}(\text{TPP})] = 0.14 \text{ mmol / kg}$ .

$[\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+}$  錯体対の  $E^b$  は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+/0}$  錯体対の  $E^b$  から  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  の励起エネルギー 1.59 eV を電位に換算したものを引いて計算した。

表 3-2-5. 各溶媒中における酸化還元電位の実測値に基づく ZnTPP の三重項状態と Co(III)錯体間の電子移動反応の自由エネルギーと対応する酸化還元平衡の平衡定数

溶媒の種類	電子移動反応の自由エネルギー $\Delta G_{12}^{\circ} / \text{kJmol}^{-1}$	平衡定数 $K_{12}$
AN <sup>a</sup>	-92.0	$1.34 \times 10^{16}$
AN <sup>b</sup>	-97.4	$1.14 \times 10^{17}$
BMIM	-110	$1.87 \times 10^{19}$
PMIM	-111	$2.75 \times 10^{19}$
HMIM	-110	$1.87 \times 10^{19}$

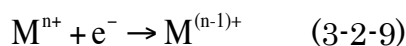
a, 支持電解質として TBAP を使用して測定した酸化還元電位から計算した

b, 支持電解質として LiNTf<sub>2</sub> を使用して測定した酸化還元電位から計算した

$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対の酸化還元電位の測定結果からイオン液体の誘電率を見積もるために、2 つのことなる溶媒中で観測された酸化還元電位の違いは、それ

それぞれの溶媒中における溶媒和エネルギーにおおむね依存すると考えて以下の計算を行った。

金属錯体の一電子移動反応を考える。



溶液中の金属錯体  $M$  の標準化学ポテンシャル  $\mu^0$  が真空中での  $M$  の持つエネルギー  $E^{\text{vac}}$  と  $M$  の溶媒和エネルギーの和で表せるとすると、 $M^{n+}$  および  $M^{(n-1)+}$  の標準化学ポテンシャルはそれぞれ、

$$\mu^0(M^{n+})^{\text{solv}} = E^{\text{vac}}(M^{n+}) + \Delta G^{\text{solv}}(M^{n+}) \quad (3-2-10)$$

$$\mu^0(M^{(n-1)+})^{\text{solv}} = E^{\text{vac}}(M^{(n-1)+}) + \Delta G^{\text{solv}}(M^{(n-1)+}) \quad (3-2-11)$$

$$\text{ただし、} IP = E^{\text{vac}}(M^{n+}) - E^{\text{vac}}(M^{(n-1)+}) \quad (3-2-12) \text{ とする}$$

と表せる。

よって、

$$\begin{aligned} & \mu^0(M^{n+})^{\text{solv}} - \mu^0(M^{(n-1)+})^{\text{solv}} \\ &= E^{\text{vac}}(M^{n+}) - E^{\text{vac}}(M^{(n-1)+}) + [\Delta G^{\text{solv}}(M^{n+}) - \Delta G^{\text{solv}}(M^{(n-1)+})] \quad (3-2-13) \\ &= IP + [\Delta G^{\text{solv}}(M^{n+}) - \Delta G^{\text{solv}}(M^{(n-1)+})] \end{aligned}$$

となる。

また、 $M^{n+}$  および  $M^{(n-1)+}$  の化学ポテンシャル  $\mu$  はそれぞれ、

$$\mu(M^{n+})^{\text{solv}} = \mu^0(M^{n+})^{\text{solv}} + RT \ln[M^{n+}] \quad (3-2-14)$$

$$\mu(M^{(n-1)+})^{\text{solv}} = \mu^0(M^{(n-1)+})^{\text{solv}} + RT \ln[M^{(n-1)+}] \quad (3-2-15)$$

とかける。

平衡状態では  $\mu(M^{n+}) = \mu(M^{(n-1)+})$  であるので、式(3-2-14)および(3-2-15)から

$$\mu^0(M^{n+})^{\text{solv}} - \mu^0(M^{(n-1)+})^{\text{solv}} = RT \ln \frac{[M^{(n-1)+}]}{[M^{n+}]} \quad (3-2-16)$$

となる。

よって、式(3-2-13)と(3-2-16)を比較すると

$$IP + [\Delta G^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) - \Delta G^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+})] = RT \ln \frac{[\text{M}^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (3-2-17)$$

となる。

ここで、式(3-2-9)の一電子移動反応の自由エネルギー $\Delta G^\circ$ は、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K, K = \frac{[\text{M}^{(n-1)+}]}{[\text{M}^{n+}]} \quad (3-2-18)$$

と表せるので、

$$\Delta G^\circ = -[IP + \{\Delta G^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) - \Delta G^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+})\}] \quad (3-2-19)$$

とかける。

式(3-2-9)の一電子反応式の $\Delta G^\circ$ は、酸化還元電位を  $E^\circ$  とすると、

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ, n=1 \quad (3-2-20)$$

ともかけるので、異なる溶媒 a,b における酸化還元電位をそれぞれ  $E_a^\circ, E_b^\circ$  とし、一電子移動反応の自由エネルギー変化をそれぞれ $\Delta G_a^\circ, \Delta G_b^\circ$  とすると、異なる溶媒での酸化還元電位の差は、式(3-2-19)より

$$\begin{aligned} & \Delta G_b^\circ - \Delta G_a^\circ \\ &= -FE_b^\circ - (-FE_a^\circ) \\ &= -[IP + \{\Delta G_b^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) - \Delta G_b^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+})\}] + [IP + \{\Delta G_a^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) - \Delta G_a^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+})\}] \\ &= -\Delta G_a^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+}) + \Delta G_b^{\text{solv}}(\text{M}^{(n-1)+}) + \Delta G_a^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) - \Delta G_b^{\text{solv}}(\text{M}^{n+}) \end{aligned} \quad (3-2-21)$$

となる。

ここで、溶媒を連続体として考えたボルン型の式を用いると錯体の溶媒和エネルギーは、式(3-2-22)で表せる。

$$\Delta G^{\text{solv}} = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \quad (3-2-22)$$

式(3-2-22)を式(3-2-21)式に代入し整理すると、ボルン型の式では 2 つの溶媒中での酸化還元電位の差は、

$$\begin{aligned} \Delta G_b^\circ - \Delta G_a^\circ &= -FE_b^\circ - (-FE_a^\circ) \\ &= \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{(n-1)^2}{r_{n-1}} - \frac{n^2}{r_n} \right\} \left( \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_a} \right) \end{aligned} \quad (3-2-23)$$

と表せる。

ただし、 $r_n$  および  $r_{n-1}$  はそれぞれ金属錯体  $M^{n+}$  および  $M^{(n-1)+}$  のイオン半径であり、 $\epsilon_a, \epsilon_b$  はそれぞれ溶媒 a, b の誘電率である。

$r_n = r_{n-1} = r$  とすると ( $[Co(sep)]^{3+}$  錯体および  $[Co(sep)]^{2+}$  錯体は、カゴ型配位子を持つ錯体であるので、この仮定は妥当であると考えられる)、式(3-2-23)は、

$$\Delta G_b^\circ - \Delta G_a^\circ = -FE_b^\circ - (-FE_a^\circ) = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{(n-1)^2 - n^2}{r} \right\} \left( \frac{1}{\epsilon_b} - \frac{1}{\epsilon_a} \right) \quad (3-2-24) \text{ボルン}$$

となる。一方、溶媒分子を連続な誘電体としてではなく点電荷または双極子を中心に持つ剛体球として扱い、溶媒分子の大きさを考慮した MSA(meaning spherical approximation)[24,47-50]によって溶媒和エネルギーを表すと、

$$\Delta G^{\text{solv}} = -\frac{N_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_s}\right) \frac{1}{1+\delta}, \delta = \frac{3a}{r[108^{1/3}\epsilon_s^{1/6} - 2]} \quad (3-2-25)$$

となる( $a$  は溶媒の分子半径)[24,50]。ここで、 $\delta$  は溶媒の半径  $a$  と誘電率  $\epsilon$  の関数として表される分極パラメータである[24,48,49]。

そのため、式(3-2-25)を式(3-2-21)に代入し、整理すると、MSA 型の式では 2 つの溶媒中での酸化還元電位の差は、

$$\begin{aligned} \Delta G_b^\circ - \Delta G_a^\circ &= -FE_b^\circ - (-FE_a^\circ) \\ &= \frac{N_A e^2 (n-1)^2}{8\pi\epsilon_0 r_{n-1}} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_a}\right) \frac{1}{1+\delta_a} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_b}\right) \frac{1}{1+\delta_b} \right\} - \frac{N_A e^2 n^2}{8\pi\epsilon_0 r_n} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_a}\right) \frac{1}{1+\delta_a} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_b}\right) \frac{1}{1+\delta_b} \right\} \end{aligned}$$

(3-2-26)

と表せる。

ただし、 $\delta_a, \delta_b$  はそれぞれ溶媒 a, b について計算した  $\delta$  をさす。

$r_n = r_{n-1} = r$  とすると、式(3-2-26)は、

$$\Delta G_b^\circ - \Delta G_a^\circ = -FE_b^\circ - (-FE_a^\circ) = \frac{N_A e^2}{8\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{(n-1)^2 - n^2}{r} \right\} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\epsilon_a}\right) \frac{1}{1+\delta_a} - \left(1 - \frac{1}{\epsilon_b}\right) \frac{1}{1+\delta_b} \right\}$$

(3-2-27)

となる。

式(3-2-24)または式(3-2-27)を用いて表 3-2-4 にまとめた AN 中及びそれぞれの IL 中で測定した  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+/2+}$  錯体対の  $E^\circ$  を比較することにより各 IL の実質的な誘電率を見積もった。

ボルン型の式 (3-2-24)を用いると、見積もられた誘電率はいずれの IL にいてもおよそ 26 であった。また、MSA 型の式(3-2-27)を用いて IL の溶媒半径を推定した。 $\epsilon=26$  とすると  $a \sim 265\text{pm}$ 、 $\epsilon=17.5$ [20]とすると、 $a \sim 222\text{pm}$  となった。また、 $\epsilon=13.7$ (BMIM)[51], 13.0(PMIM), 12.7(HMIM)[52]とすると、 $a$  はそれぞれ 195pm(BMIM)、188pm(PMIM)、186pm(HMIM)となった。MSA により推定される溶媒半径は小さいことが知られているが[24]、このように推定された溶媒半径がかなり小さかったことから、電荷を有する溶質の近傍における IL は解離していることを示唆している。これは、先に記した電気化学測定により得られた支持電解質の有無によって  $\text{Co(III/II)}$  錯体対の CV のピーク電流及び限界電流がほとんど変化しないという観測結果から示唆された  $\text{Co(III)}$  錯イオンの周りの IL は解離し、錯イオンの形式電荷を相殺しているという結果と一致する。

以上をまとめると、

- (1)本研究で使用したイオン液体(BMIM,PMIM,HMIM)は、電極表面及び電荷をもつ金属錯体の近傍では、解離しており支持電解質を加えない状態でも理想的な電解質溶液とみなせる。そのため、支持電解質が無い状態でも、分子性液体において指示電解質を加えたときと同様の CV シグナルが観測される。
- (2)これらの溶液に  $\text{Li}^+$  イオンを加えると電極表面に存在する電気二重層の構造が変化する。その結果電極表面の電位降下の程度が変わり、観測される酸化還元電位に違いが生じる。
- (3) $\text{Li}^+$  イオンを導入すると、その高い電荷密度のためにイオン液体中における電荷をもつ溶質の拡散挙動が変化し、溶質イオンのスムーズな拡散が阻害され、

ピーク間電位が拡大する。すなわちイオン液体中での  $\text{Li}^+$  イオンは構造破壊材(その高い電荷密度により溶媒和構造を破壊し、拡散挙動に影響を与える)として機能する。電荷密度の低い亜鉛 TPP 錯体ではその効果は限定的である。

### 3-3. [Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の電子移動反応

#### 3-3-1. 時間分解吸光分光法による[Zn(TPP)]錯体と[Co(sep)](BPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 錯体間の光電子移動反応の観測

分子性溶媒中での光励起された[Zn(TPP)]錯体の反応はさかんに研究されており[53-55]。その光電子移動反応の概略は Jablonski ダイアグラムに従って図 3-3-1 のように表されることが知られている。

光励起により生成した一重項励起状態の[Zn(TPP)]\*の寿命は短く(およそ 3ns[56])、系間交差により三重項励起状態へと変化する。三重項励起状態の[Zn(TPP)]\*は、酸化剤(たとえば[Co(sep)]<sup>3+</sup>のような金属錯体)と反応して $\pi$ -カチオンラジカル[Zn(TPP)]<sup>+</sup>となる。その後、生成した $\pi$ -カチオンラジカルは、還元剤(たとえば、電子移動により生成した[Co(sep)]<sup>2+</sup>)との間の逆電子移動により基底状態の[Zn(TPP)]へと戻る。カチオンラジカルに関する吸収帯などの諸物性も報告されている。

三重項励起状態の[Zn(TPP)]\*の寿命は比較的長く(トルエン中で 44us、メタノール中で 230us)[57]、[Co(sep)]<sup>3+</sup>との比較的遅い電子移動反応は、三重項励起状態の極大吸収に対応する 460nm の吸収の減衰、もしくは $\pi$ -カチオンラジカルの極大吸収に対応する 405nm の吸収の増大を測定することによって観測できると考えられる。

全体の反応は、次のようにかける。

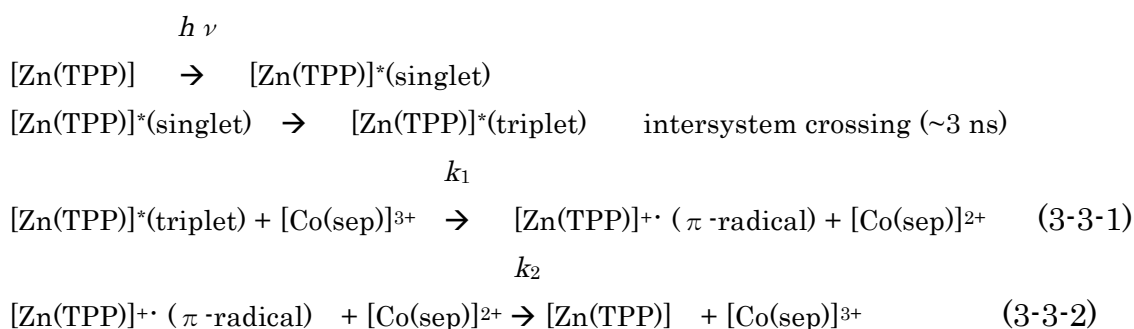
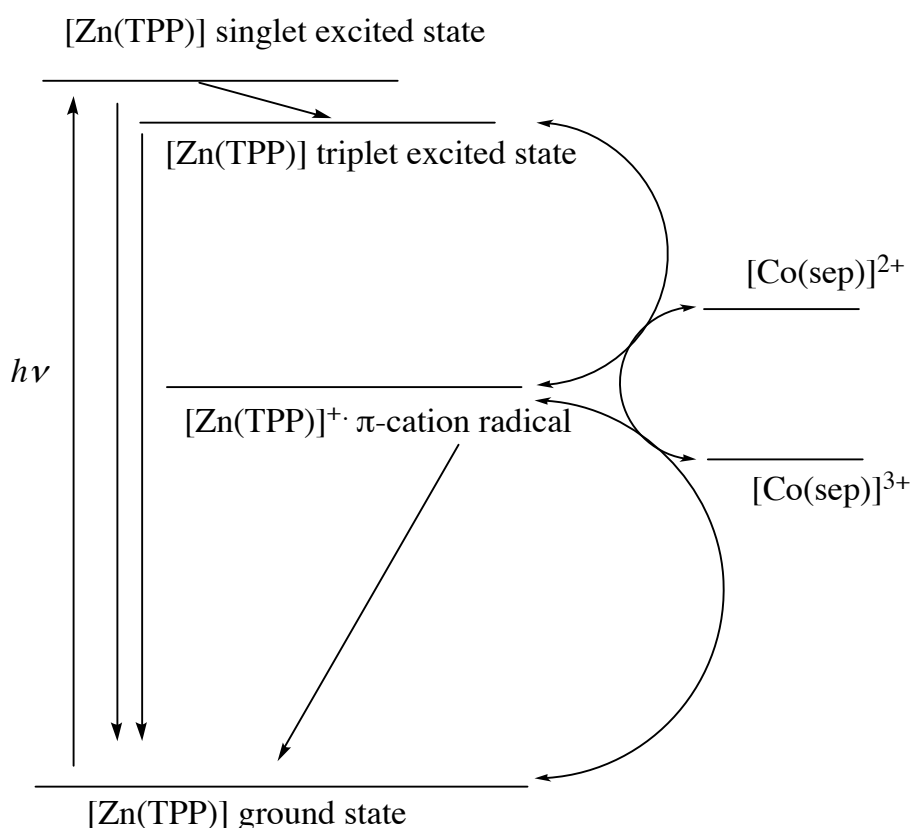


図 3-3-1. 光励起された[Zn(TPP)]錯体の光電子移動反応の概略



BMIM 中における光励起した[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応の過渡的な吸収スペクトルの測定結果を図 3-3-2 および図 3-3-3 に示した。図 3-3-2 に示したレーザー照射後 1 $\mu$ s 後の過渡的な吸収スペクトルには、460nm 付近の領域に三重項励起状態[Zn(TPP)]\*による吸収帯が観測された。[Zn(TPP)]\*は[Co(sep)]<sup>3+</sup>と反応し、 $\pi$ -カチオンラジカルとなるため、図 3-3-3 に示したレーザー照射後 250 $\mu$ s 後の過渡的な吸収スペクトルでは、460nm 付近の吸収帯は消滅し、あらたに 405nm 付近の領域に $\pi$ -カチオンラジカル[Zn(TPP)]<sup>+</sup>による吸収帯が観測された。このことから、[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>の反応により $\pi$ -カチオンラジカルが生成していることが確認できた。

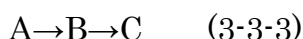
BMIM 中での[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応における吸光度変化の時間変化を[Co(sep)]<sup>3+</sup>の濃度を変化させて 460nm および 405nm で観測した結果をそれぞれ図 3-3-5 および図 3-3-6 に示した。測定は、Co(III)錯体の濃度を[Zn(TPP)]濃度に対して 10 倍以上過剰とした。また、BMIM 中における[Zn(TPP)]\*の自己減衰を 460nm で観測した結果を図 3-3-4 に示した。

図 3-3-5 に示した 460nm での吸光度は、1ms 程度の短時間で急速に減少した。



このことからレーザー照射によって生成した三重項励起状態の[Zn(TPP)]\*は[Co(sep)]<sup>3+</sup>との電子移動により消費されていくことがわかった。また、図 3-3-6 に示した 405nm での吸光度は 1ms 程度の時間で増大し、その後比較的ゆっくりと減少した。このことから[Co(sep)]<sup>3+</sup>との反応によってごく短時間で三重項励起状態 [Zn(TPP)]\* から  $\pi$ -カチオンラジカル [Zn(TPP)]<sup>+•</sup> が生成し、その後 [Co(sep)]<sup>2+</sup> などとの反応によりゆっくりと消費されることがわかった。

このように観測された反応は、2 つの反応の連続反応である(式(3-3-3))。



よって、反応溶液の吸光度  $A$  は、double-exponential 関数(式(3-3-4))で表せる。

$$A = P \exp(-k_1 t) + Q \exp(-k_2 t) + R \quad (3-3-4)$$

ただし、 $P$ 、 $Q$ 、 $R$  は反応速度定数( $k_1$  および  $k_2$ ) とそれぞれの化学種のモル吸光係数、 $A$  および  $B$  の初濃度の関数である。

そこで、連続した二段階の反応に対する速度定数を分離するために double-exponential 関数(式(3-3-4))によって 460nm および 405nm で測定した [Zn(TPP)]\* と [Co(sep)]<sup>3+</sup> 間の光電子移動反応の時間トレースを解析した。また、BMIM 中における [Zn(TPP)]\* の自己減衰反応の吸光度の時間トレースも同様に解析した。

解析の結果を表 3-3-1 に示す。観測された二段階の反応の条件速度定数をそれぞれ [Co(sep)]<sup>3+</sup> 濃度に対してプロットした結果を図 3-3-7 および図 3-3-8 に示した。一段階目の反応には明らかな濃度依存性が観測された。このことからこの一段階目の反応は三重項励起状態の [Zn(TPP)]\* と [Co(sep)]<sup>3+</sup> 間の電子移動であることは明らかである。プロットの傾きから Co(III) 錯体と三重項励起状態の [Zn(TPP)]\* 間の二次反応速度定数は  $k_{12} = (3.06 \pm 0.14) \times 10^7 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  であることがわかった。ここで、 $k_1$  は [Co(sep)]<sup>3+</sup> 濃度に対して直線的な依存性を示すことから、支持電解質を加えて溶液中のイオン強度を調整していないにも関わらず、反応溶液中のイオン性化学種の活量係数はほとんど変化していないことがわかった。このことから実験に使用したイオン液体(BMIM)中では、[Co(sep)]<sup>3+</sup> のような電荷を有する化学種はアニオンによって取り囲まれており化学種の電荷はキャンセルされていることが強く示唆された。また、切片の値から Co 濃度が 0 の場合の速度定数、つまり三重項状態の自己減衰速度定数(切片)は  $(6.79 \pm 3.43) \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  であることが分かった。

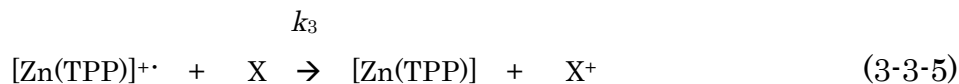
[Co(sep)]<sup>2+</sup> と  $\pi$ -カチオンラジカル [Zn(TPP)]<sup>+•</sup> 間の逆電子移動反応は、電子移

動により生成する  $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$  と  $\pi$ -cation radical  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+\cdot}$  の濃度が同じであるので二次反応として観測されるはずである。しかし、図 3-3-8 を見ると単純な二次反応としては観測されておらず、速度定数の Co 濃度依存性は一次反応に近かった。プロットの傾きから二次反応速度定数として  $(3.12 \pm 0.60) \times 10^6 \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  が得られた。切片は  $(1.44 \pm 1.51) \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  であり、誤差範囲内でゼロであることがわかった。

後続の反応が一次反応として観測される理由には、以下の 2 つの可能性が考えられる。一つ目は、 $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  に含まれるごく少量の不純物が関わる触媒反応が存在する可能性である (Case1)。もう一つの可能性は、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+\cdot}$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$  の相対的なエネルギーレベルが関わるものである (Case2)。

(Case1)測定は  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の三重項状態並びに  $\pi$ -カチオンラジカルの吸収帯の時間変化を観測しているので、 $k_1$  並びに  $k_2$  に対応するこれらの反応が  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  錯体の三重項励起状態並びに  $\pi$ -カチオンラジカルの濃度に対して一次反応であることは間違いない ( $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  の三重項状態と  $\pi$ -カチオンラジカルの濃度に対して一次として計算した指数関数に測定結果がフィットした)。

そのため、観測された速度定数のコバルト錯体濃度依存性は、実験に使用した  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体に含まれると考えられる反応活性な不純物 X による触媒的電子移動反応(反応(3-3-5)および(3-3-6))を示唆する。



この過程では X を  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+\cdot}$  が酸化し、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  が再生する。生成した  $\text{X}^+$  が  $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$  を酸化して、 $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  が再生する。

この場合、速度定数  $k_4$  が大きいとき反応は一次反応として観測され、観測される速度定数は  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  濃度に直線的に依存する。

速度定数  $k_4$  が大きい ( $k_4 \gg k_3$ ) 場合、反応(3-3-5)により生成する  $\text{X}^+$  は速やかに消費され、X が再生する。そのため、反応系中における X 濃度は一定に保たれ、反応は一次反応として観測される。また、X が不純物として  $[\text{Co}(\text{sep})](\text{BPh}_4)_3$  錯体に含まれているとすると、その濃度は Co(III)錯体濃度に比例すると考えられる。そのため、観測される速度定数は  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  濃度に直線的に依存する。

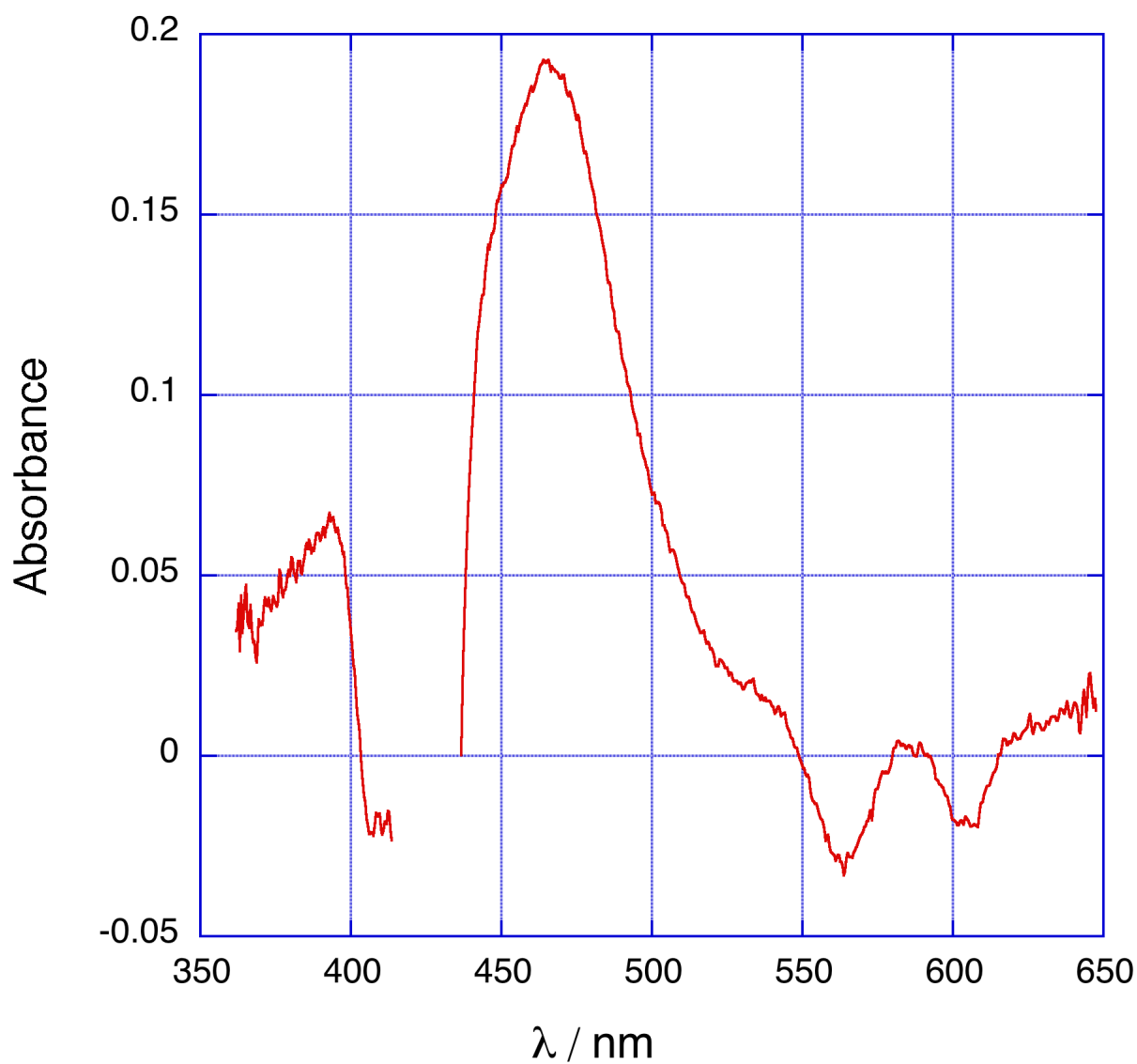
#### (Case2)

電気化学測定より反応(3-3-1)、三重項励起状態  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応のドライビングフォース(始状態と終状態の間の絶対エネルギー差)は

非常に大きいことがわかっている。そのため、反応により生成する $\pi$ -カチオンラジカル $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ が構造的に励起された状態で生成する可能性がある。そのような場合 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ の不活性化の過程には $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ の相対的なエネルギー準位によって(a)~(c)の3つの可能性が考えられる。

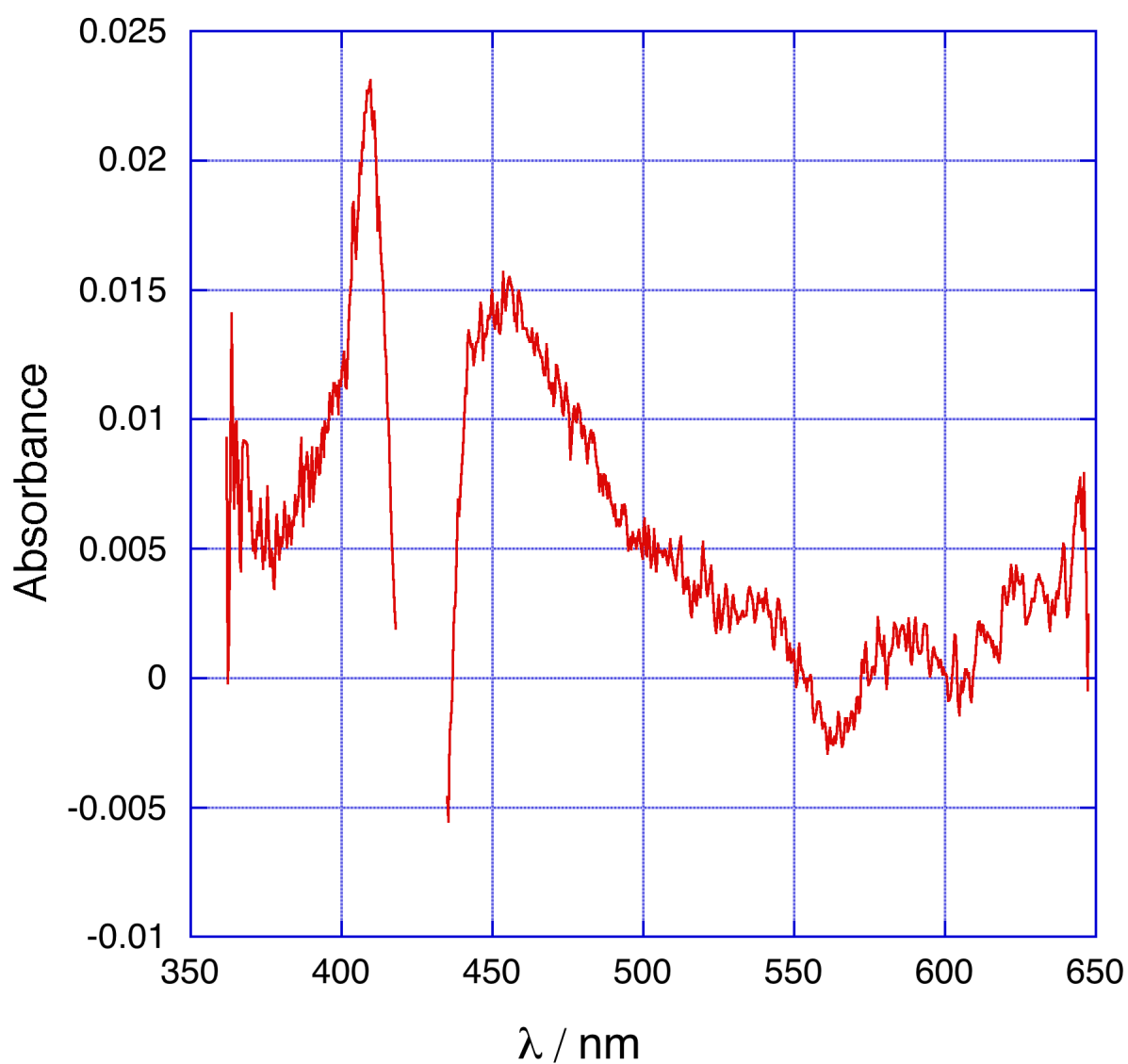
(a)反応により生成する $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ は基底状態であり、そのエネルギーは $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ よりも低エネルギーである。(b) $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ は基底状態で生成し、そのエネルギーは $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ よりも高エネルギーである。(c) $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ は励起状態で生成し、そのエネルギーは $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ よりも高エネルギーであるが、一方、励起状態である $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ は、ある速度定数  $k$  で $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ よりも低エネルギーである基底状態へと緩和されて、その後 $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ と反応する。それぞれの場合の反応スキームを図 3-3-9 にそれぞれ示した。(a)の場合は $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ 間の二次反応が観測されるはずであるが、(b)の場合には $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ の反応は観測されず、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ の自然減衰が一次反応として観測されるはずである(速度定数は $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 濃度には依存しない)。一方、(c)の場合には、 $k$  と  $k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ の大小関係によって観測される反応が異なる。 $k \ll k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ のときには、励起状態で生成した $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ が速度定数  $k$  で緩和される反応が一次反応として観測される。 $k \gg k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ のときには、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$ 間の逆電子移動が二次反応として観測される。 $k \sim k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ の場合には反応は(double-exponential 関数によって記述できる)連続反応として観測されるはずである。本研究の観測結果は、(b)または (c)の  $k \sim k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ あるいは  $k \ll k_2[\text{Co}(\text{sep})^{2+}]$ の条件であることが示唆された。

図 3-3-2. レーザー照射後 1 $\mu$ s 後の BMIM 中における [Zn(TPP)]\* と [Co(sep)]<sup>3+</sup> 間の  
光電子移動反応の過渡的な吸収スペクトル



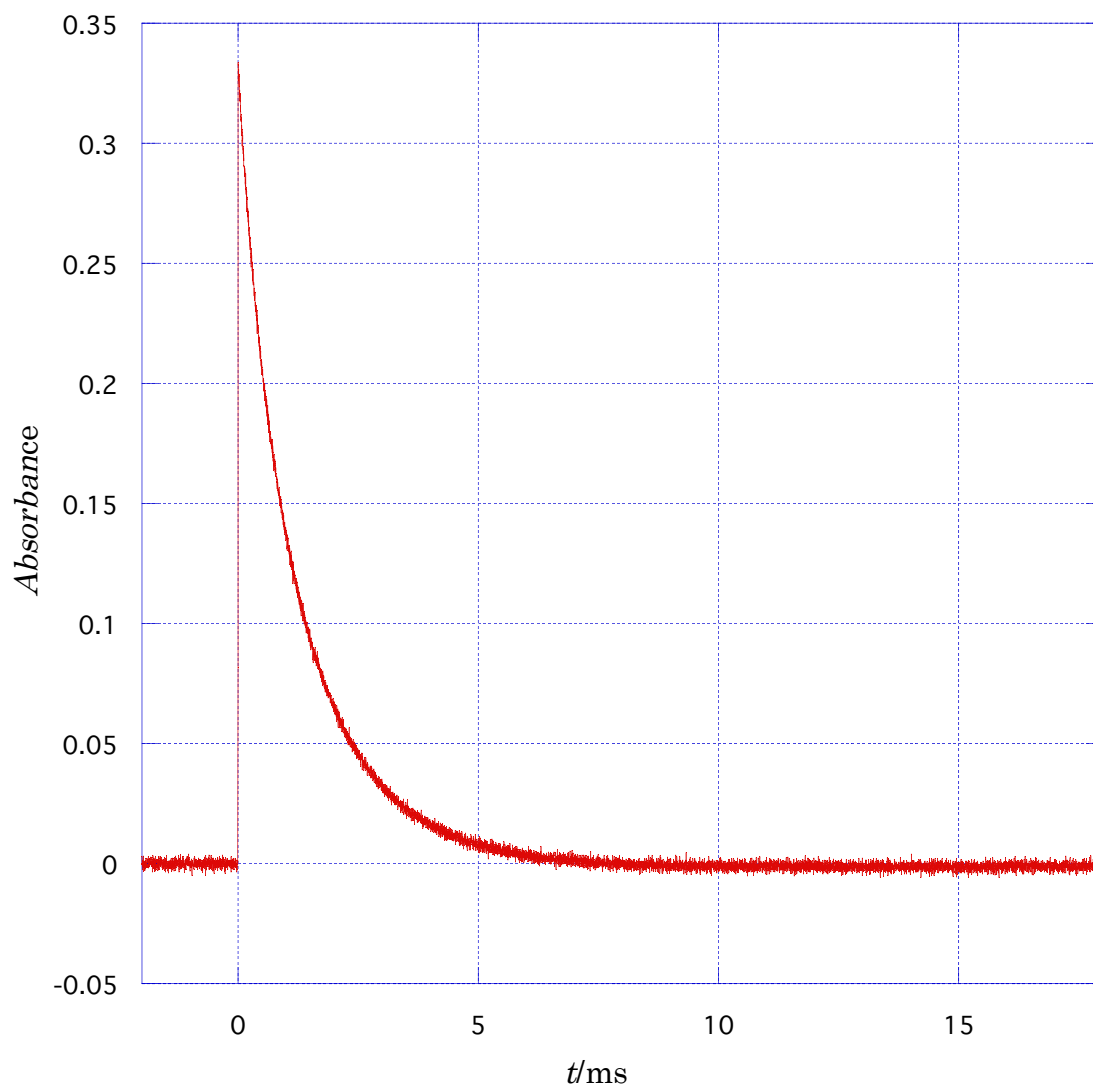
[Zn(TPP)]= $9.22 \times 10^{-6} \text{ mol kg}^{-1}$ 、[Co(sep)<sup>3+</sup>]= $4.01 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ 、測定温度 T=298K

図 3-3-3. レーザー照射後 250us 後の BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応の過渡的な吸収スペクトル



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=9.22 \times 10^{-6} \text{mol kg}^{-1}$ 、 $[\text{Co}(\text{sep})^{3+}]=4.01 \times 10^{-4} \text{mol kg}^{-1}$ 、測定温度  $T=298\text{K}$

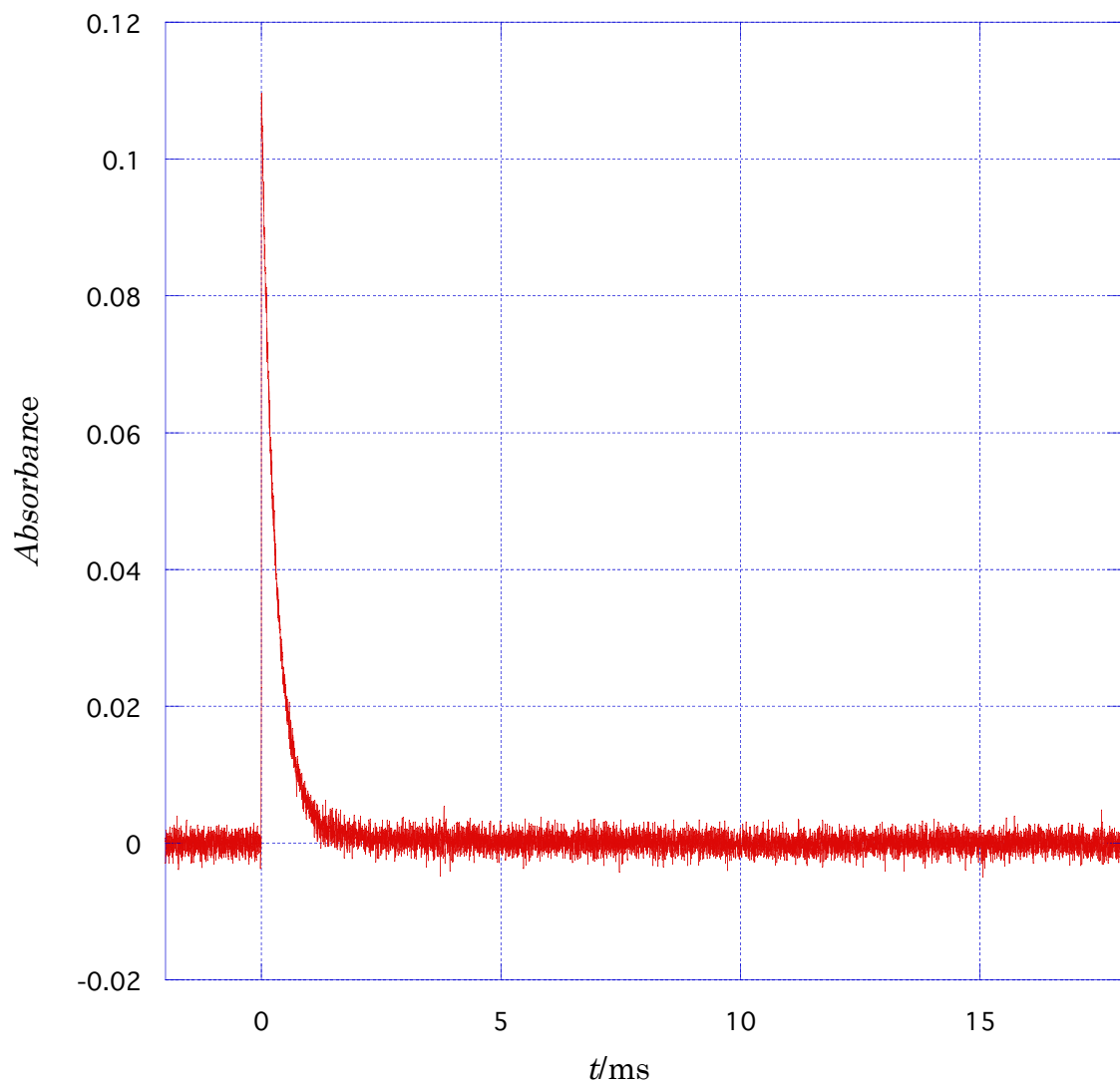
図 3-3-4. BMIM 中における[Zn(TPP)]\*の自己減衰反応の 460nm での吸光度の時間変化



$[\text{Zn(TPP)}]=1.33 \times 10^{-5} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

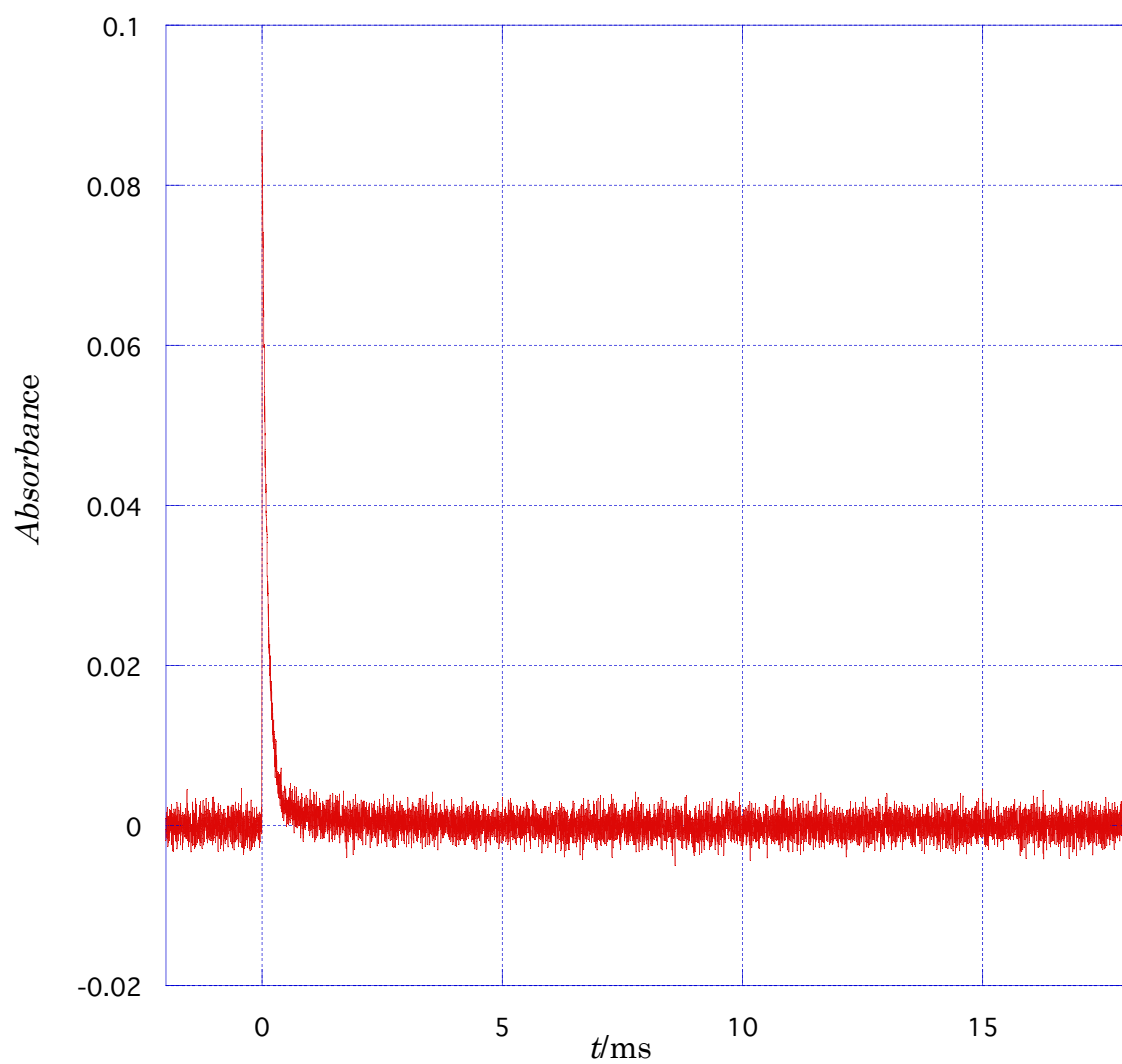
図 3-3-5. BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応の 460nm での時間トレース

(a)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=4.30 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $\lambda=460 \text{ nm}$

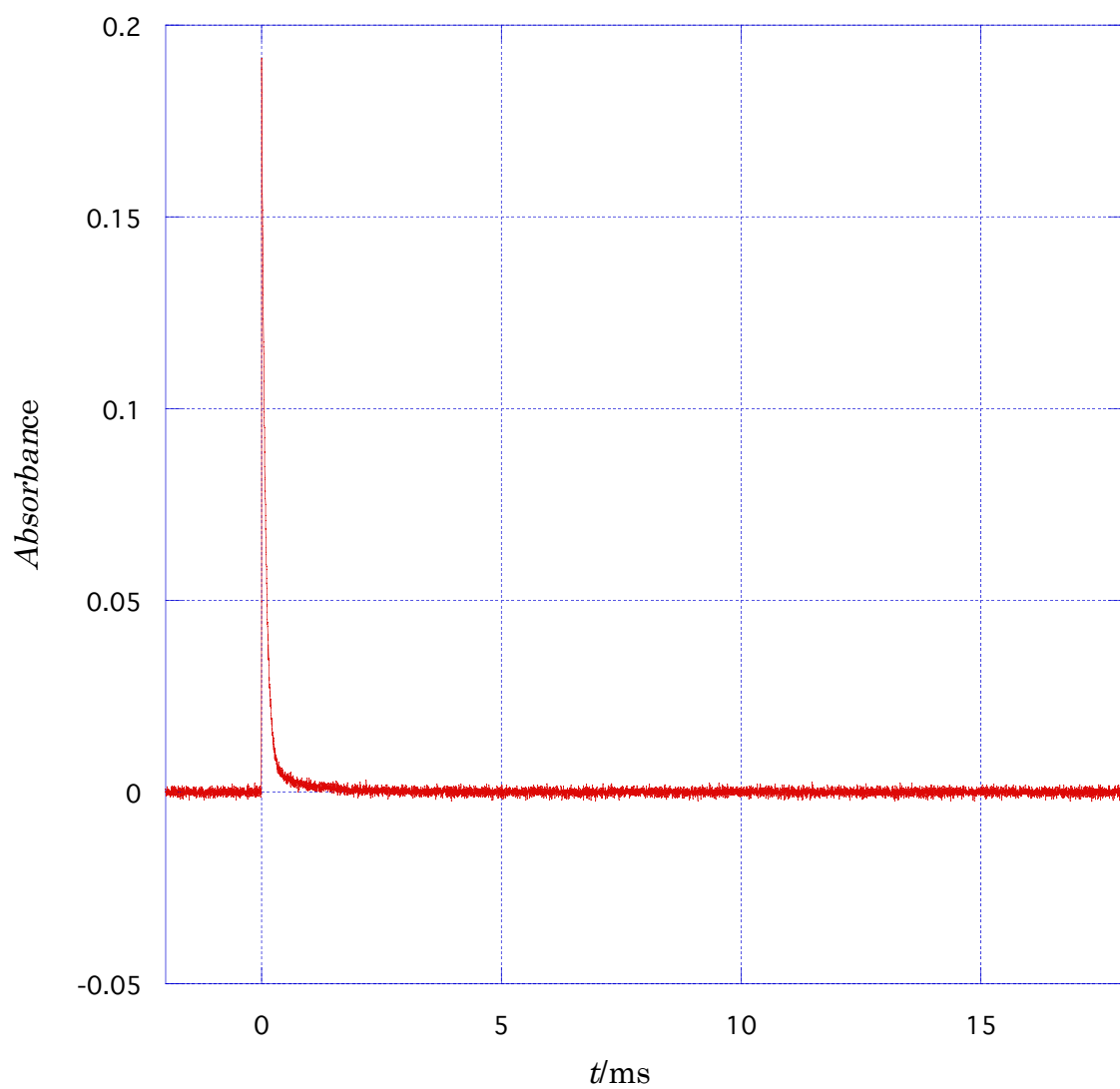
(b)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=4.34 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460$  nm



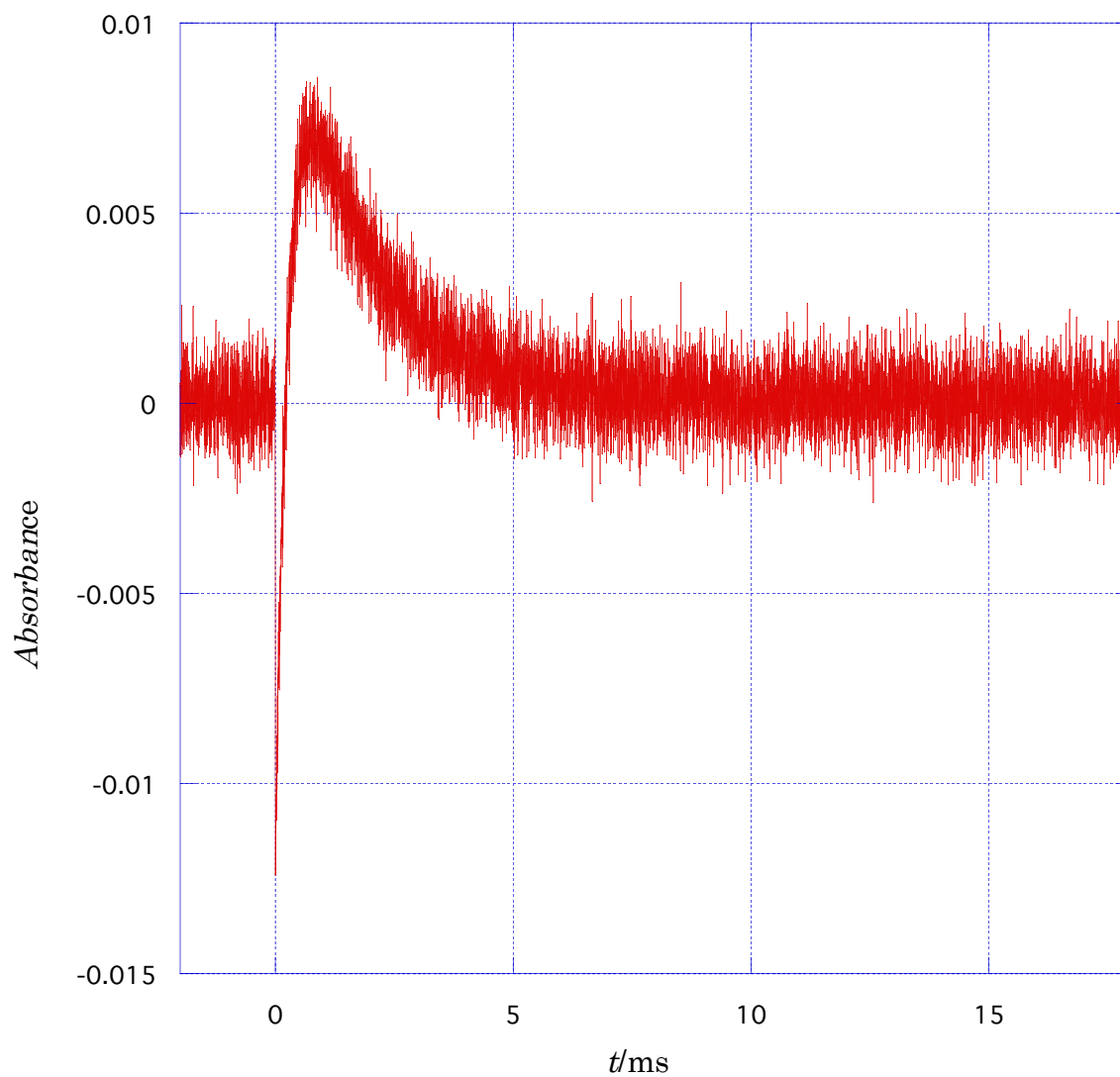
(c)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=4.01 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=9.22 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=4.01 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460$  nm

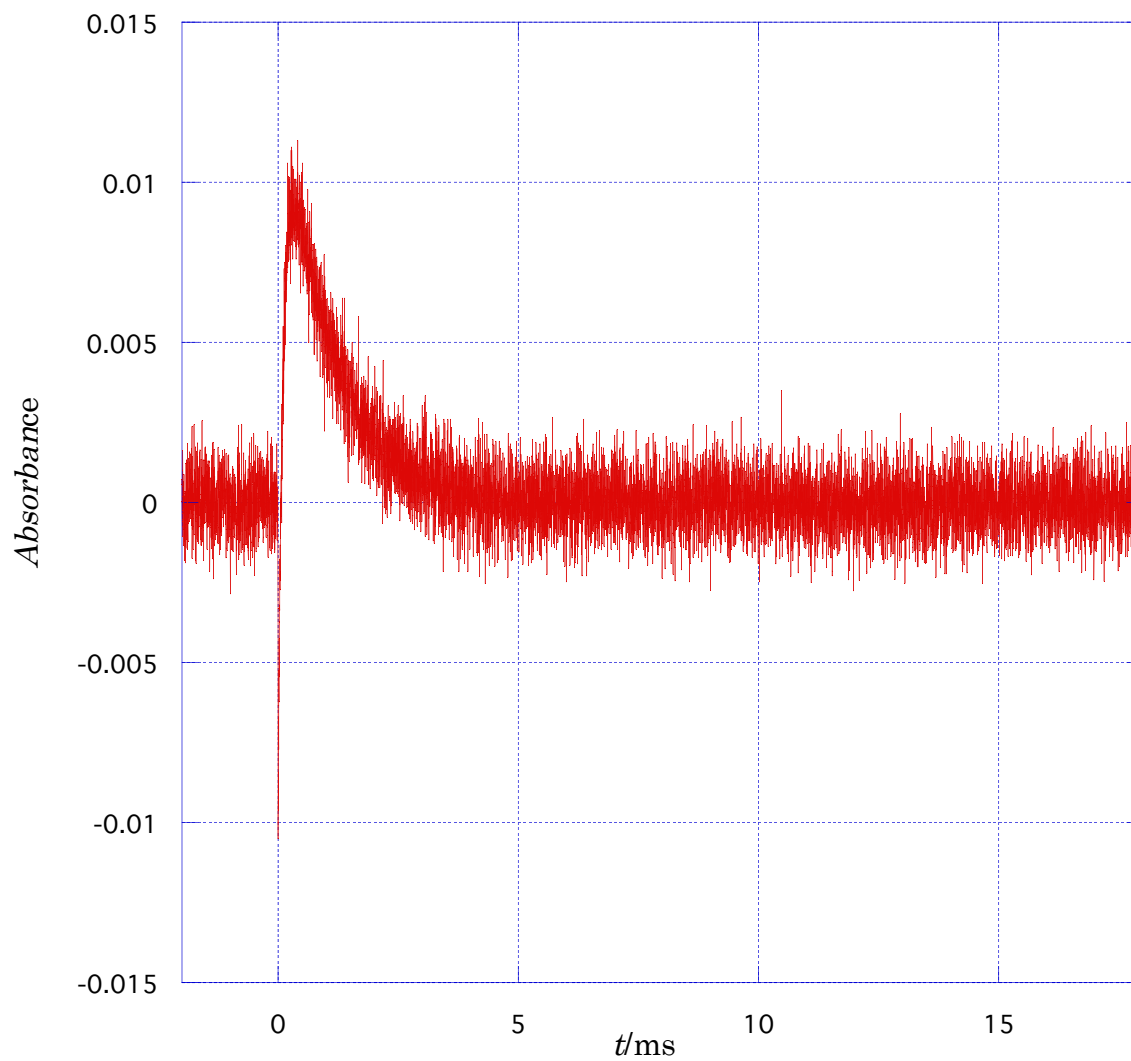
図 3-3-6. BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応の  
405nm での吸光度の時間変化

(a)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



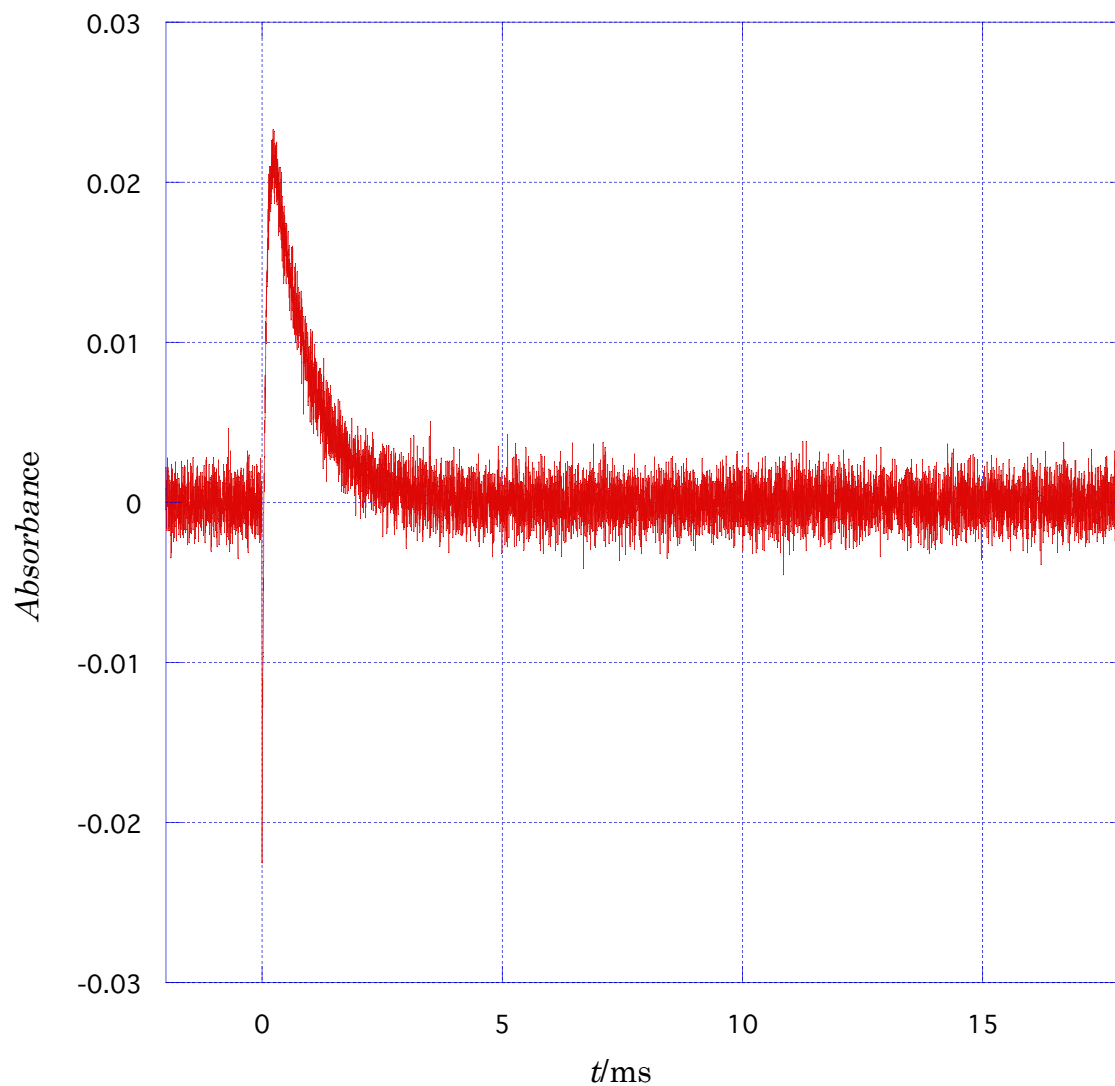
$[\text{Zn}(\text{TPP})]=4.30 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=405$   
nm

(b)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=4.34 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.85 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T=298 \text{ K}$ ,  $\lambda=405 \text{ nm}$

(c)  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3] = 4.01 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})] = 9.22 \times 10^{-6} \text{ mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3] = 4.01 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\lambda = 405 \text{ nm}$

表 3-3-1. BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応速度定数の濃度依存性

$[\text{Co}(\text{sep})]^{3+} / \text{mmol kg}^{-1}$	$k_1 / \text{ms}^{-1}$	$k_2 / \text{ms}^{-1}$
0	0.791	0
0.10	3.41	0.671
0.28	9.68	0.96
0.40	12.68	1.38

図 3-3-7. BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  の光電子移動反応における一段階目の反応の条件速度定数  $k_1$  の  $\text{Co(III)}$  濃度依存性

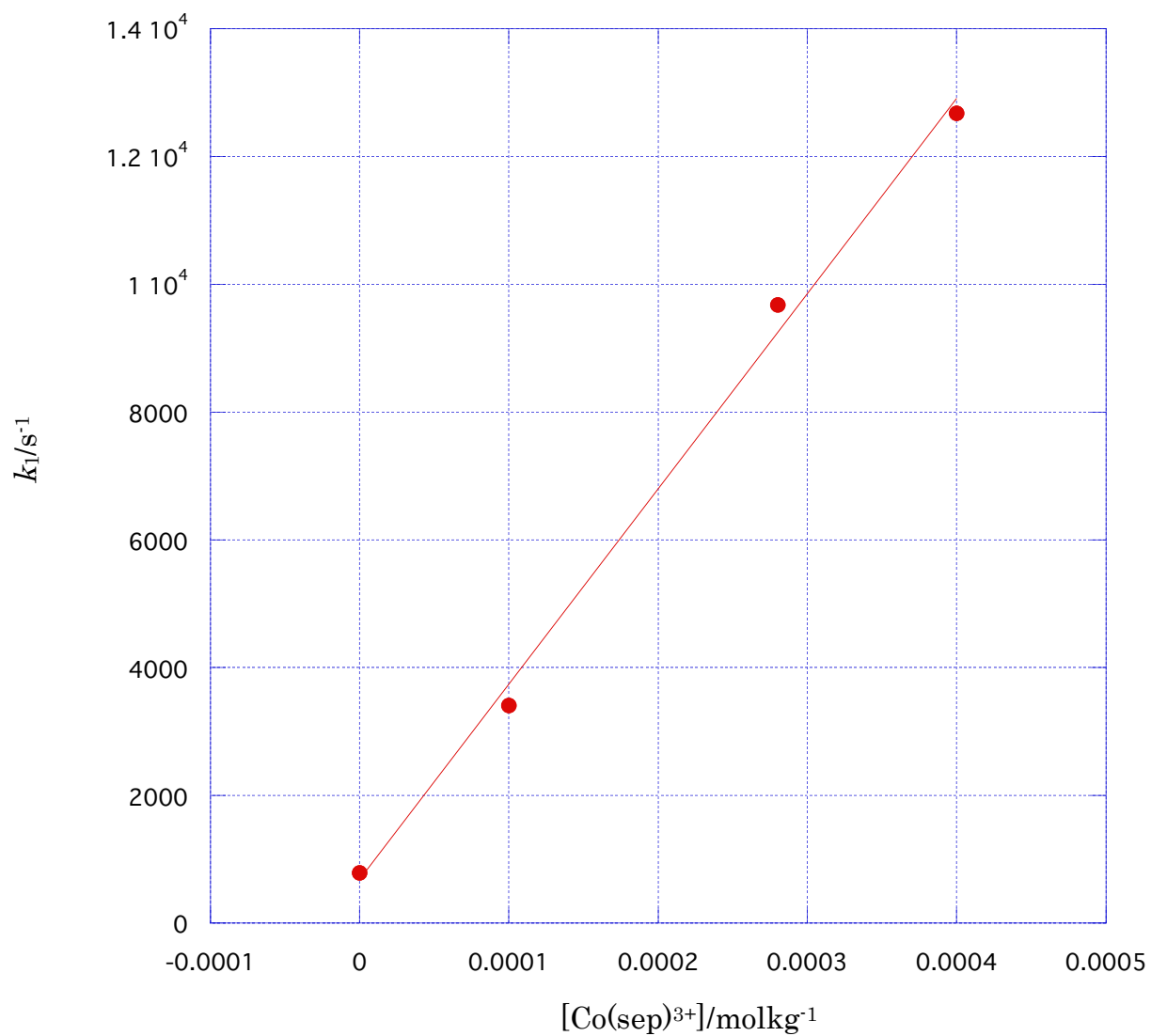


図 3-3-8. BMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  の光電子移動反応における二段階目の反応の条件速度定数  $k_2$  の  $\text{Co(III)}$  濃度依存性

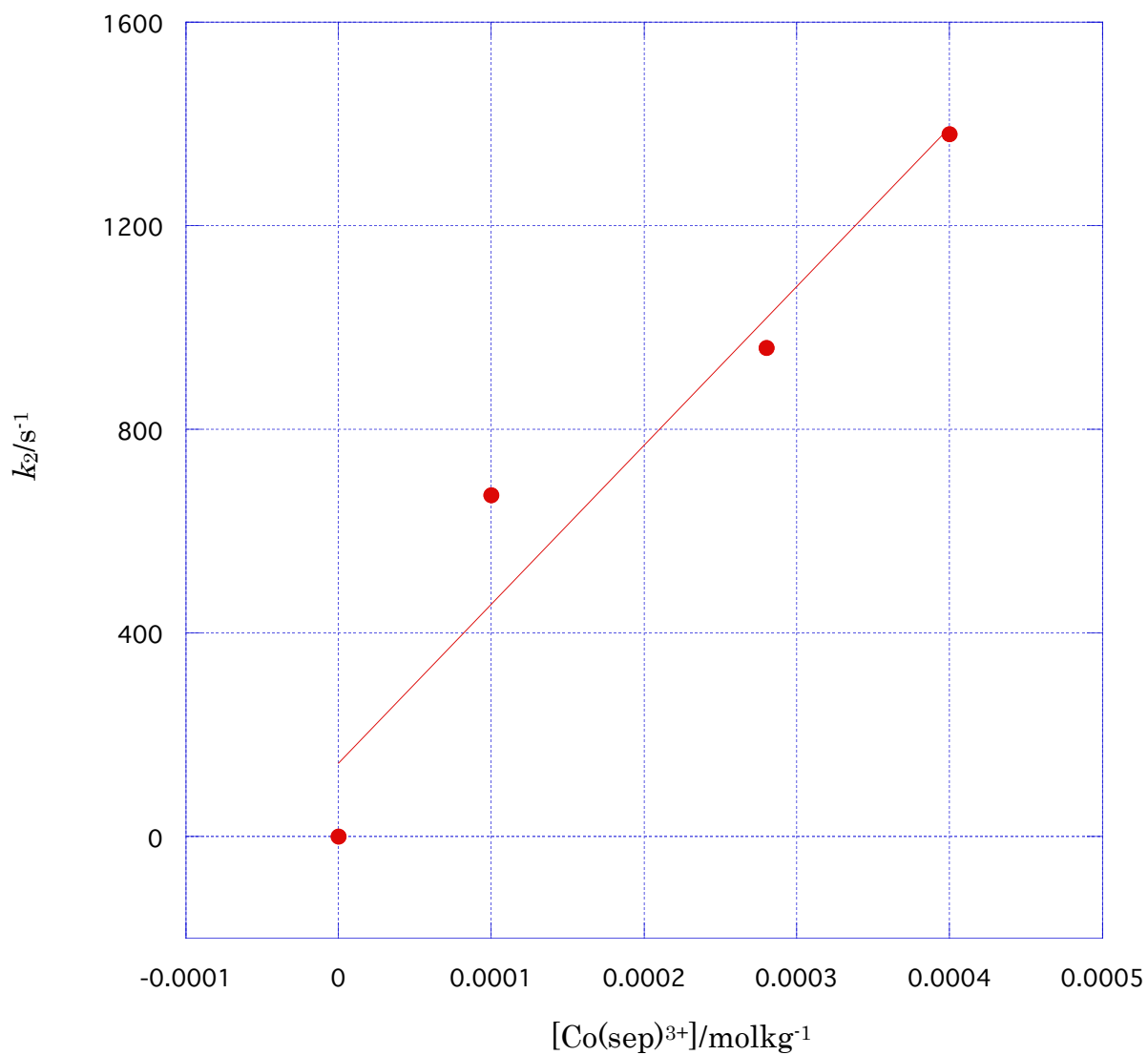
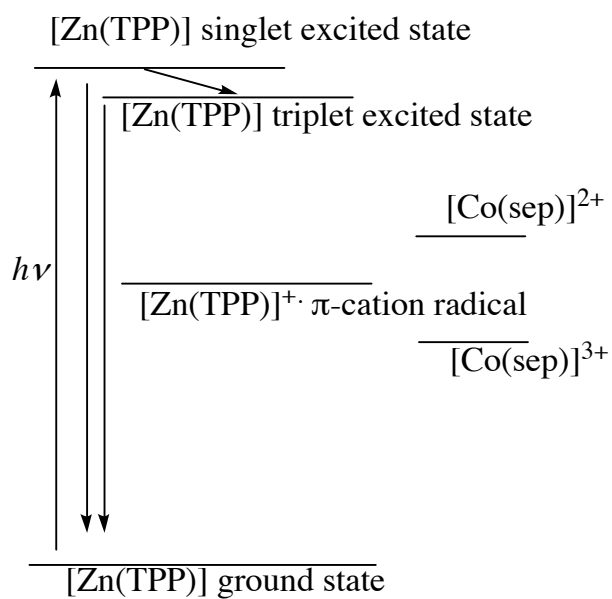


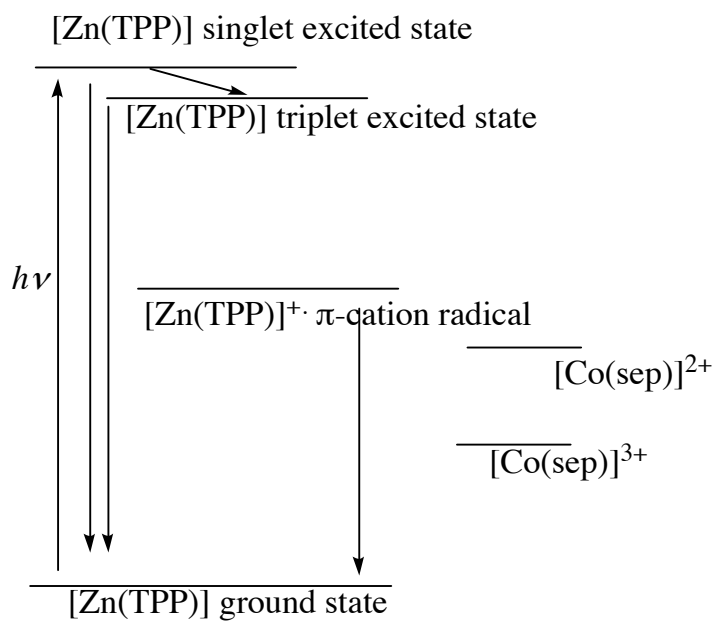
図 3-3-9.  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$  間の逆電子移動反応の考えられる反応スキーム

(a)  $\pi$ -カチオンラジカル  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$  が  $\text{Co}(\text{II})$  錯体を酸化する場合



Scheme 2-A.  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  triplet excited state reduces  $\text{Co}(\text{III})$  and  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+ \pi$ -cation radical oxidizes  $\text{Co}(\text{II})$ .

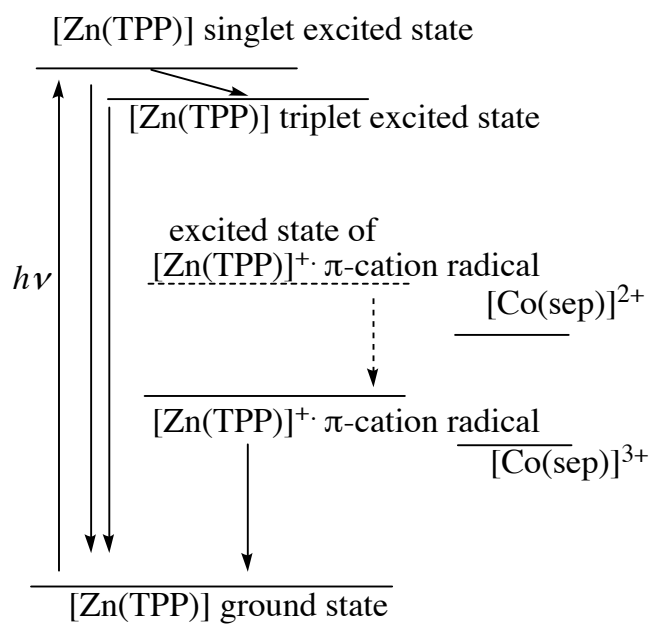
(b)  $\pi$ -カチオンラジカル $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{\cdot+}$ が  $\text{Co}(\text{II})$ 錯体を酸化できない場合



Scheme 2-B.  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  triplet excited state reduces  $\text{Co}(\text{III})$  while  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{\cdot+}$   $\pi$ -cation radical cannot oxidize  $\text{Co}(\text{II})$ .



(c) 励起状態で生成した $\pi$ -カチオンラジカル $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$ は基底状態に緩和されてから  $\text{Co}(\text{II})$  錯体を酸化する場合



Scheme 2-C.  $[\text{Zn}(\text{TPP})]$  triplet excited state reduces  $\text{Co}(\text{III})$  and an excited state of  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$   $\pi$ -cation radical is formed. However, it cannot oxidize  $\text{Co}(\text{II})$  unless it relaxes to the ground state of  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^+$   $\pi$ -cation radical.

以上より、BMIM 中での測定において逆電子移動反応の正確な二次速度定数を得ることはできないので、以下の解析には三重項励起状態の[Zn(TPP)]\*錯体と[Co(sep)]<sup>3+</sup>錯体間の電子移動反応の二次速度定数  $k_{12}$  を用いた。

AN およびイオン液体 PMIM、HMIM 中において観測した[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動反応および[Zn(TPP)]\*の自己減衰反応の吸光度の時間変化をそれぞれ図 3-3-10~図 3-3-15 に示した。また、BMIM 中での観測結果と同様に測定結果を二段階反応として解析した結果を表 3-3-2 に示した。AN 中の測定においては測定時間が短い時( $t=0.1\text{ms}$  もしくは  $0.04\text{ms}$ )には single-exponential 関数で解析した方がフィットは良かった。速い方の速度定数(一段階目の反応の速度定数)は[Zn(TPP)]\*の自己失活反応および[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の電子移動反応に対応しているので、[Co(sep)]<sup>3+</sup>濃度に対して得られた一段階目の速度定数の[Co(sep)]<sup>3+</sup>濃度依存性から電子移動反応の二次速度定数  $k_{12}$  を求めた。その結果を表 3-3-3 に示した。

表 3-3-2. AN および PMIM, HMIM 中における[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の光電子移動の速度定数

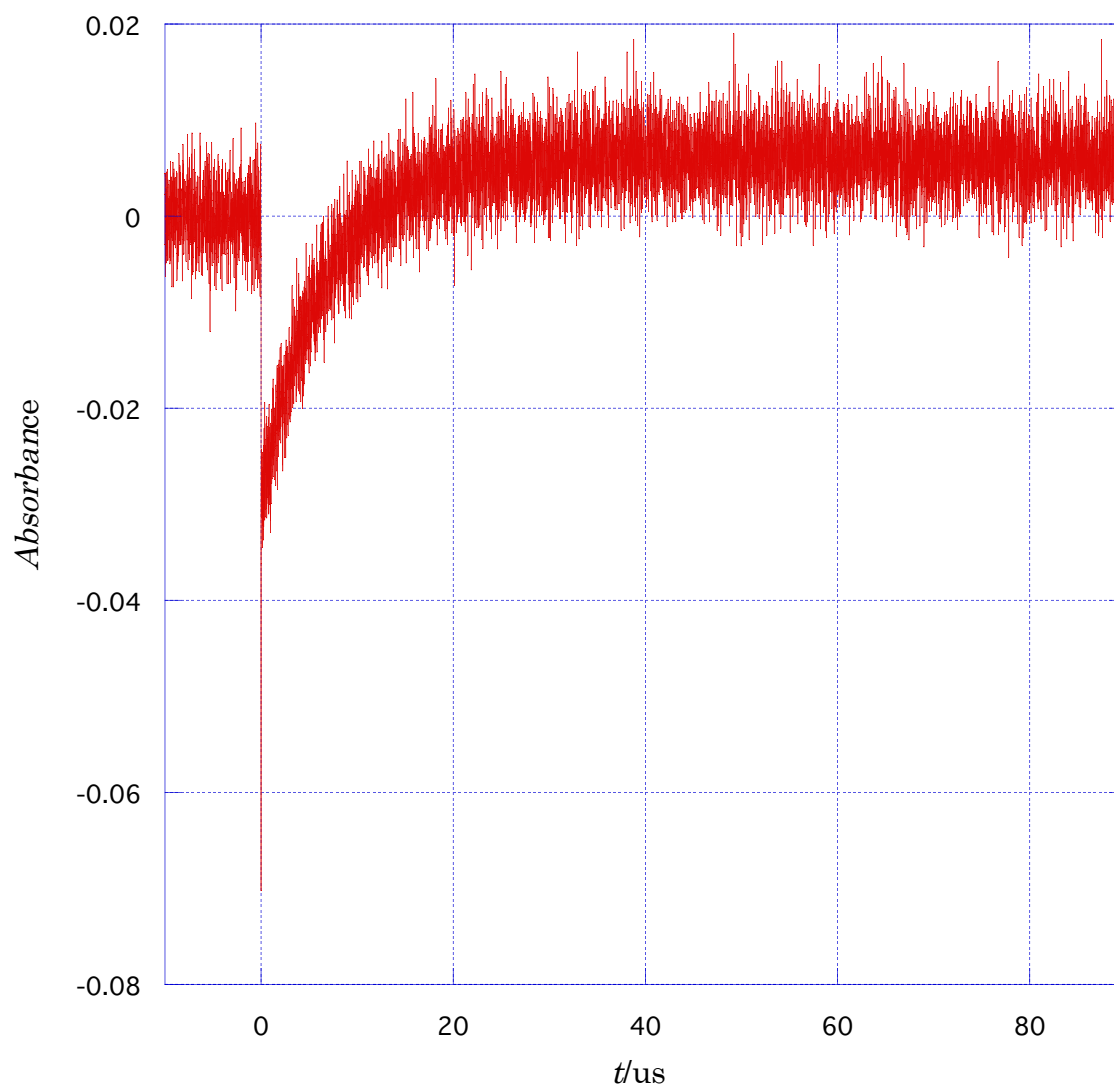
Solvent	$10^5[\text{Zn}]$ /molkg <sup>-1</sup>	$10^4[\text{Co}]$ /molkg <sup>-1</sup>	測定波長 /nm	測定時間 /ms	$k_1/\text{ms}^{-1}$	$k_2/\text{ms}^{-1}$
AN <sup>a</sup>	1.90	0	460	0.1	$1.285 \times 10^2$	-
			400	0.1	$1.531 \times 10^2$	-
	2.00	1.96	460	0.04	$4.231 \times 10^2$	-
			405	0.04	$5.24 \times 10^2$	-
			400	0.04	$4.93 \times 10^2$	-
			400	1	$4.44 \times 10^2$	9.50
PMIM <sup>b</sup>	2.00	0	460	40	1.51	0.524
			400	40	1.26	0.314
	2.00	2.01	460	100	5.94	0.470
			400	100	5.96	0.464
HMIM <sup>b</sup>	2.00	0	460	40	1.51	0.498
			400	40	1.12	0.270
	2.00	1.94	460	100	4.61	0.270
			400	100	4.93	0.289

a:イオン強度  $I=0.1\text{molkg}^{-1}$ (TBAP)、b:支持電解質を加えなかった。  $T=298\text{K}$

表 3-3-3. AN および PMIM、HMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応の二次速度定数

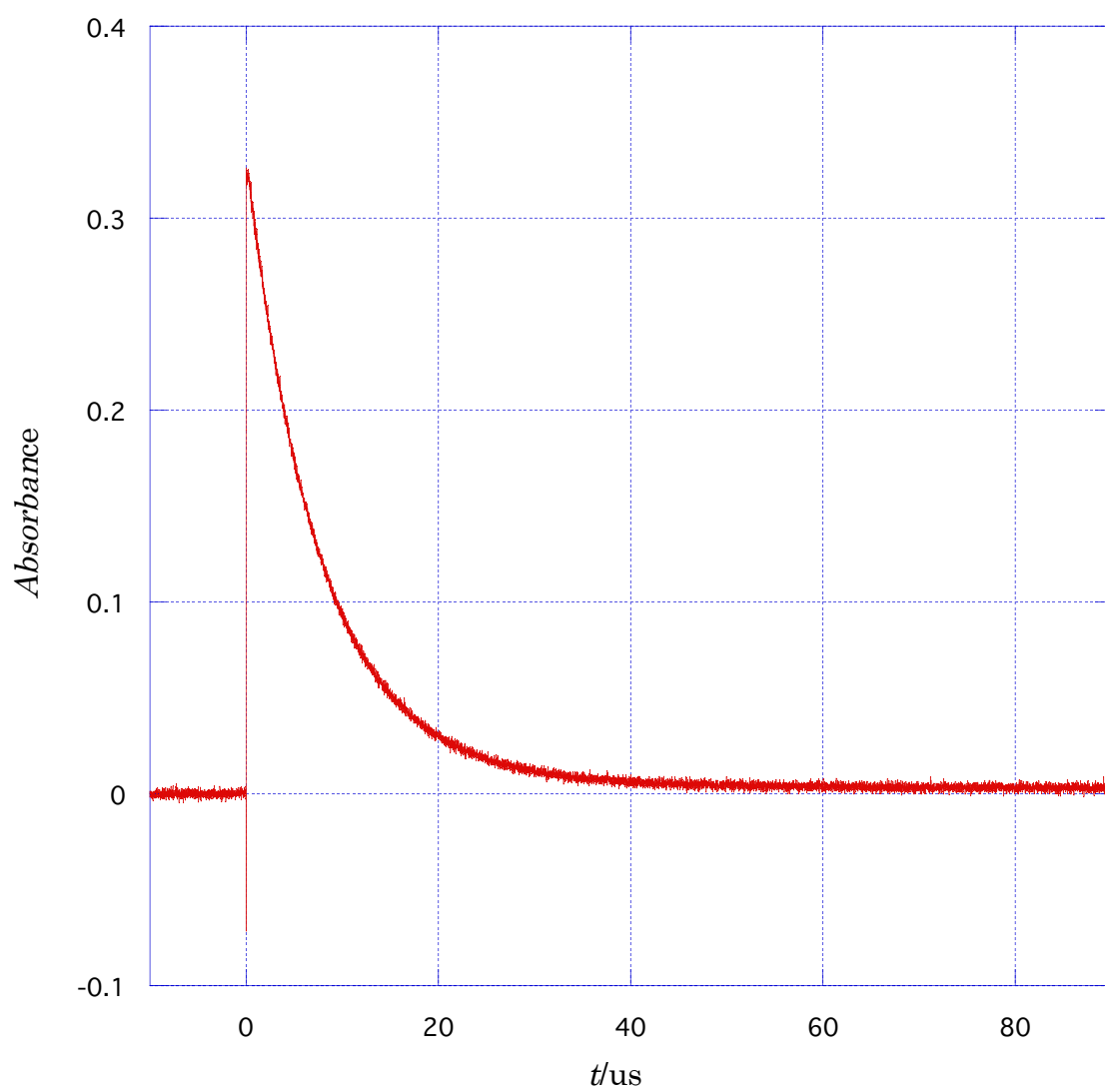
	Observed $k_{12}$ / $\text{kg mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
AN	$(1.68 \pm 0.18) \times 10^9$
PMIM	$(2.27 \pm 0.06) \times 10^7$
HMIM	$(1.78 \pm 0.13) \times 10^7$

図 3-3-10. AN 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  の自己減衰の時間トレース  
(a)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=100\text{us}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=1.9 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$

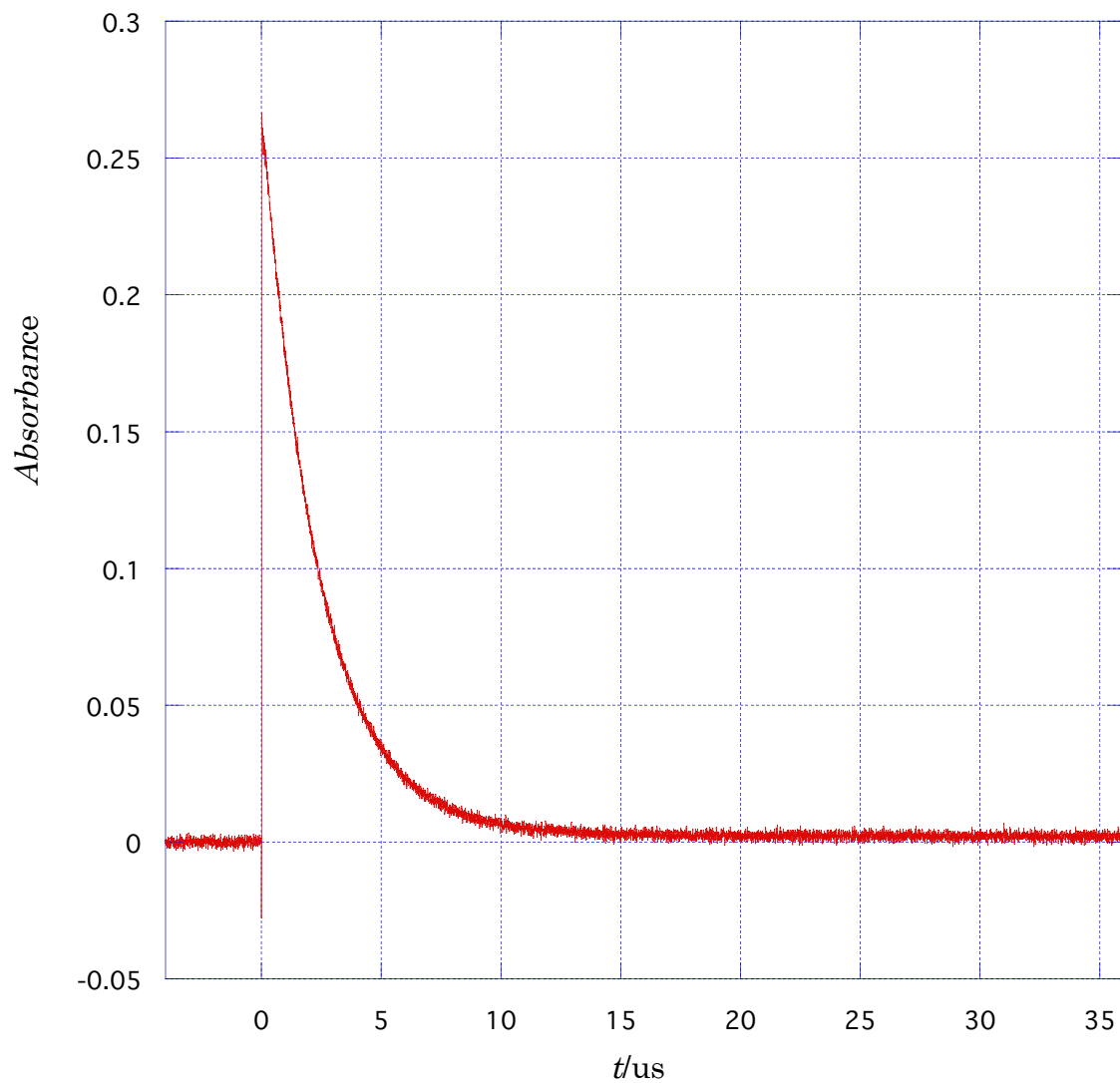
(b)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=100\text{us}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=1.9\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

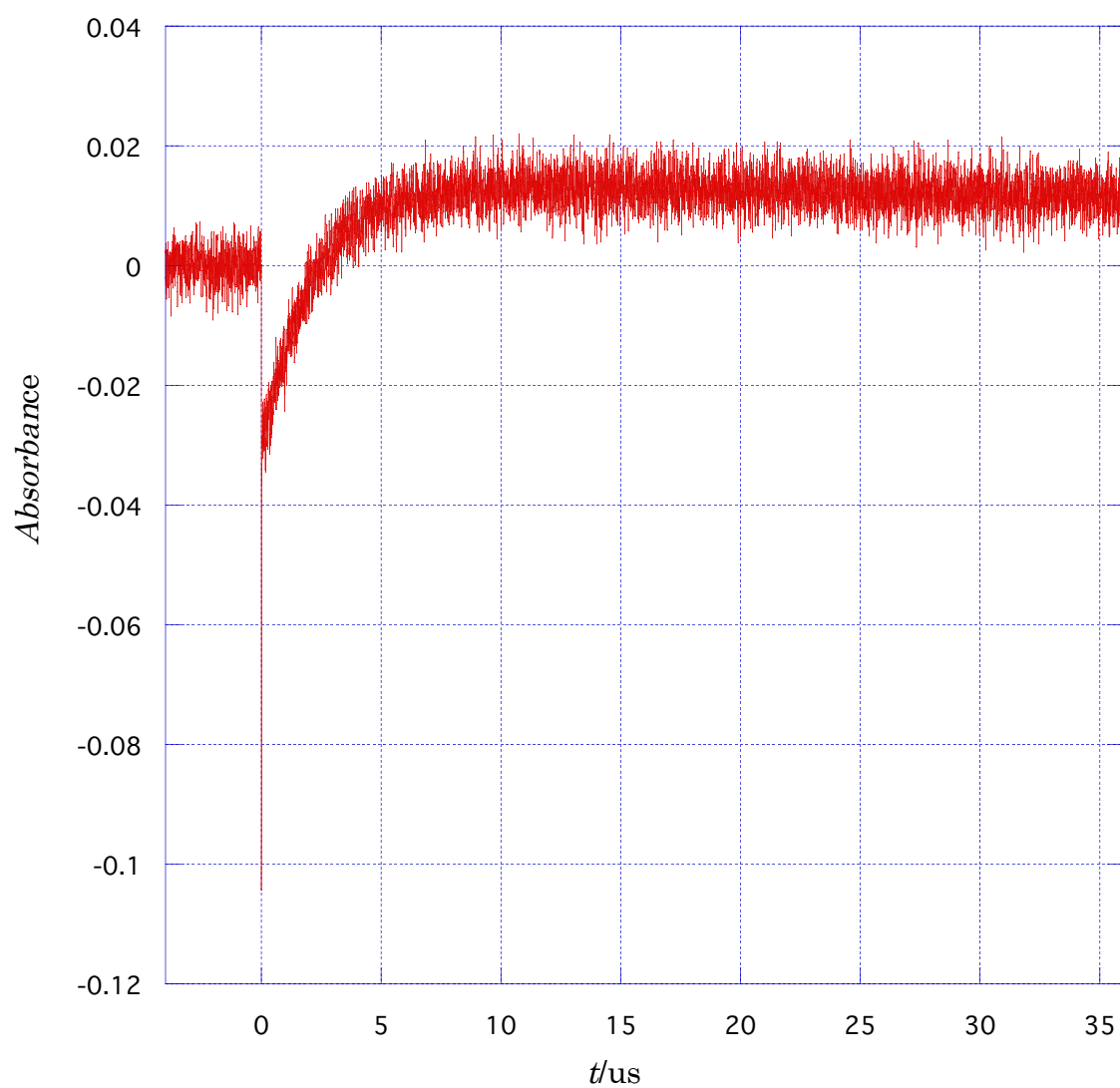
図 3-3-11.AN 中における $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$ と $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ 間の光電子移動反応の時間トレース

(a)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=40\text{us}$



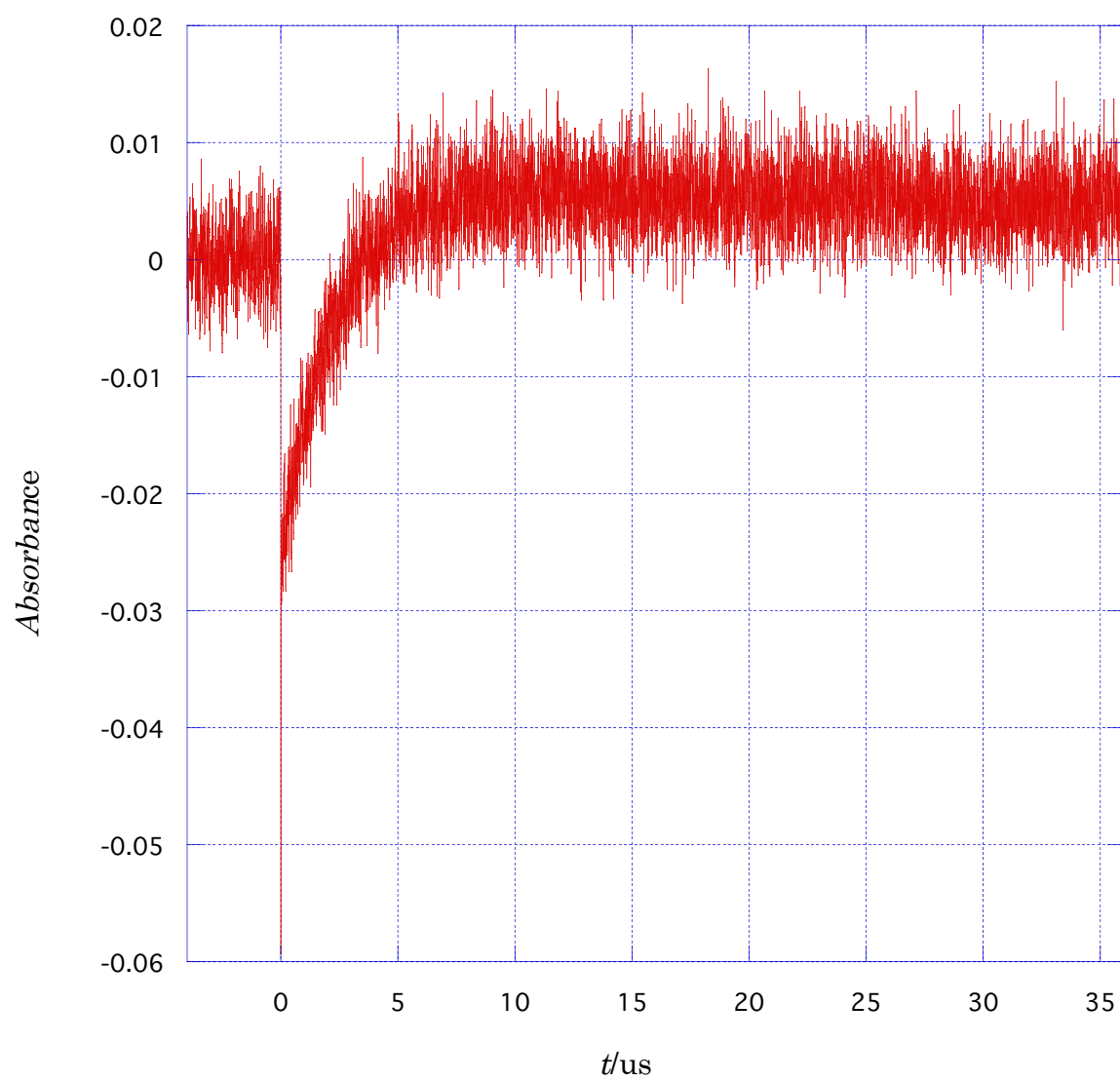
$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.96 \times 10^{-4} \text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

(b)  $\lambda=405\text{nm}$ ,  $t=40\text{us}$



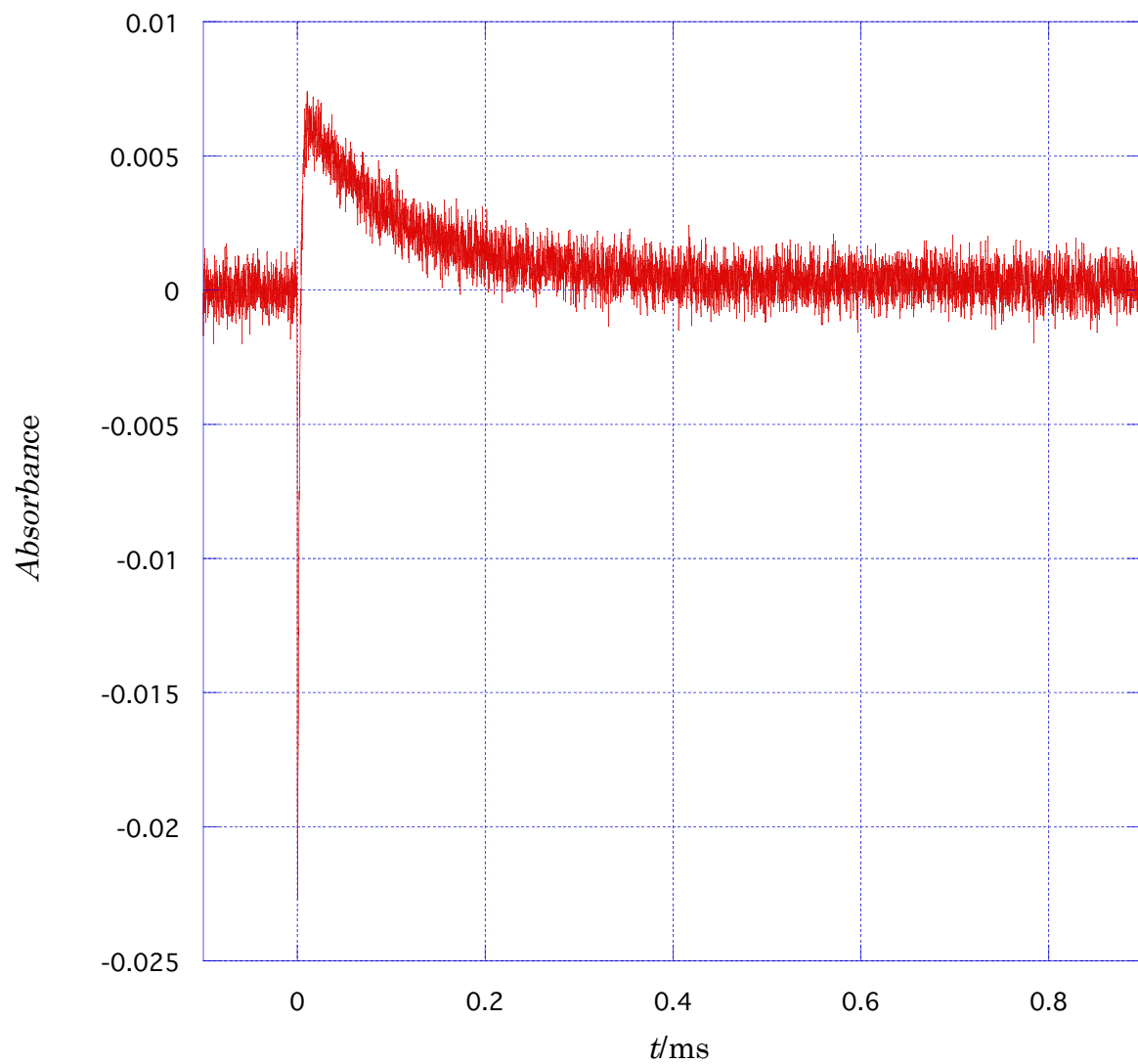
$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.96\times 10^{-4}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=405\text{nm}$

(c)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=40\text{us}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.96\times 10^{-4}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$

(d)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=1\text{ms}$

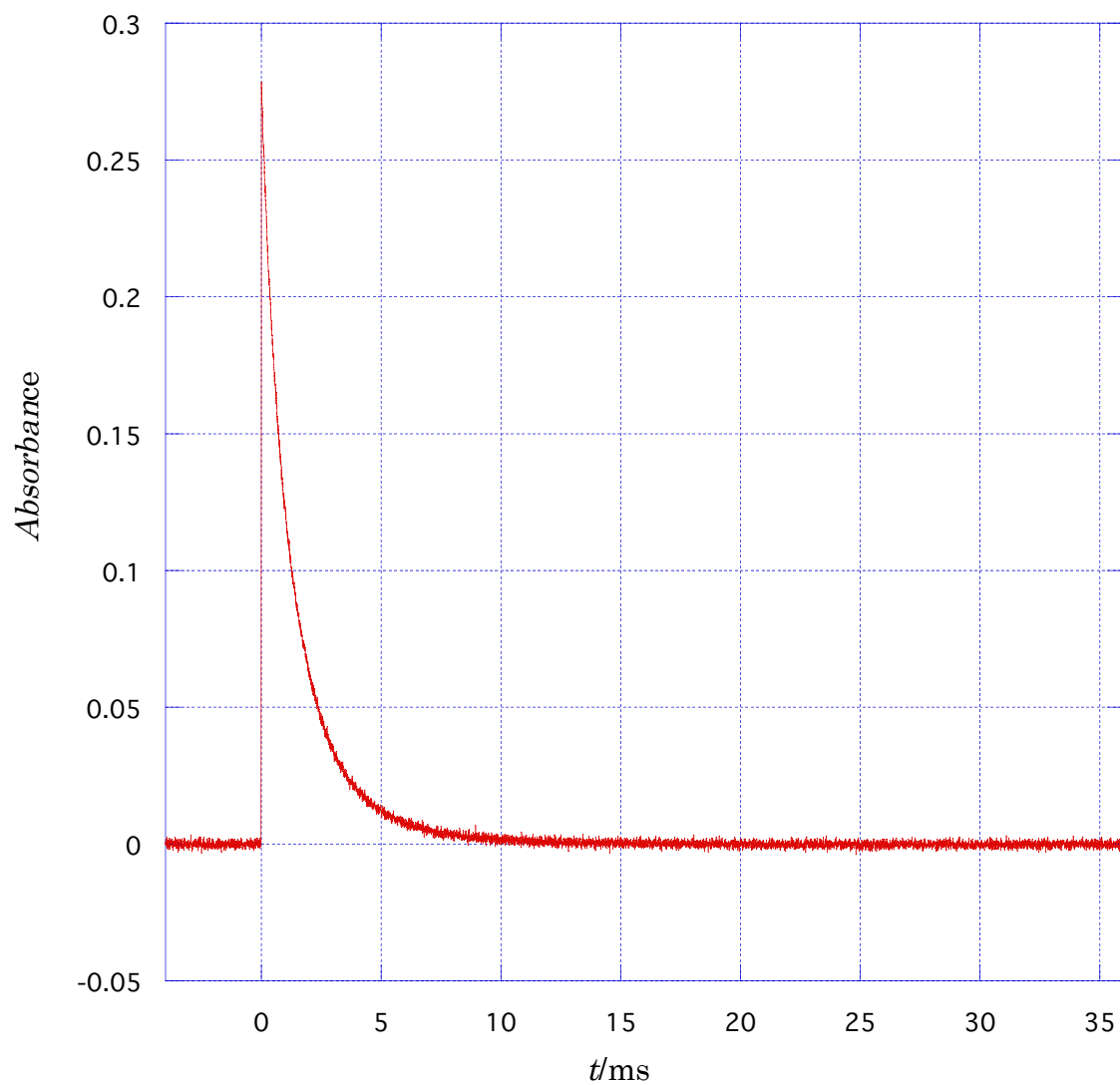


$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.96\times 10^{-4}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$



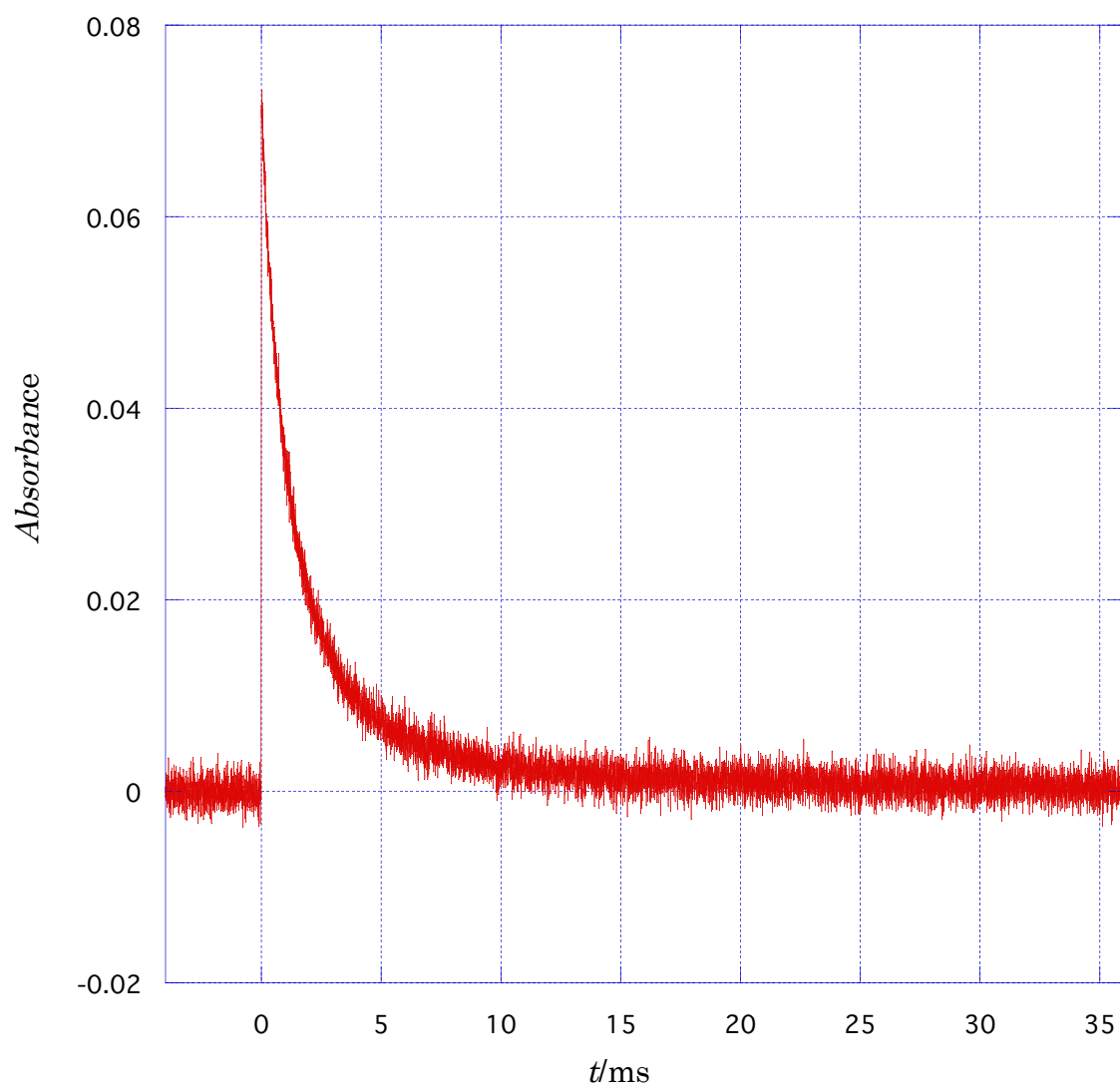
図 3-3-12.PMIM 中における[Zn(TPP)]\*の自己減衰の時間トレース

(a)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=40\text{ms}$



$[\text{Zn(TPP)}]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

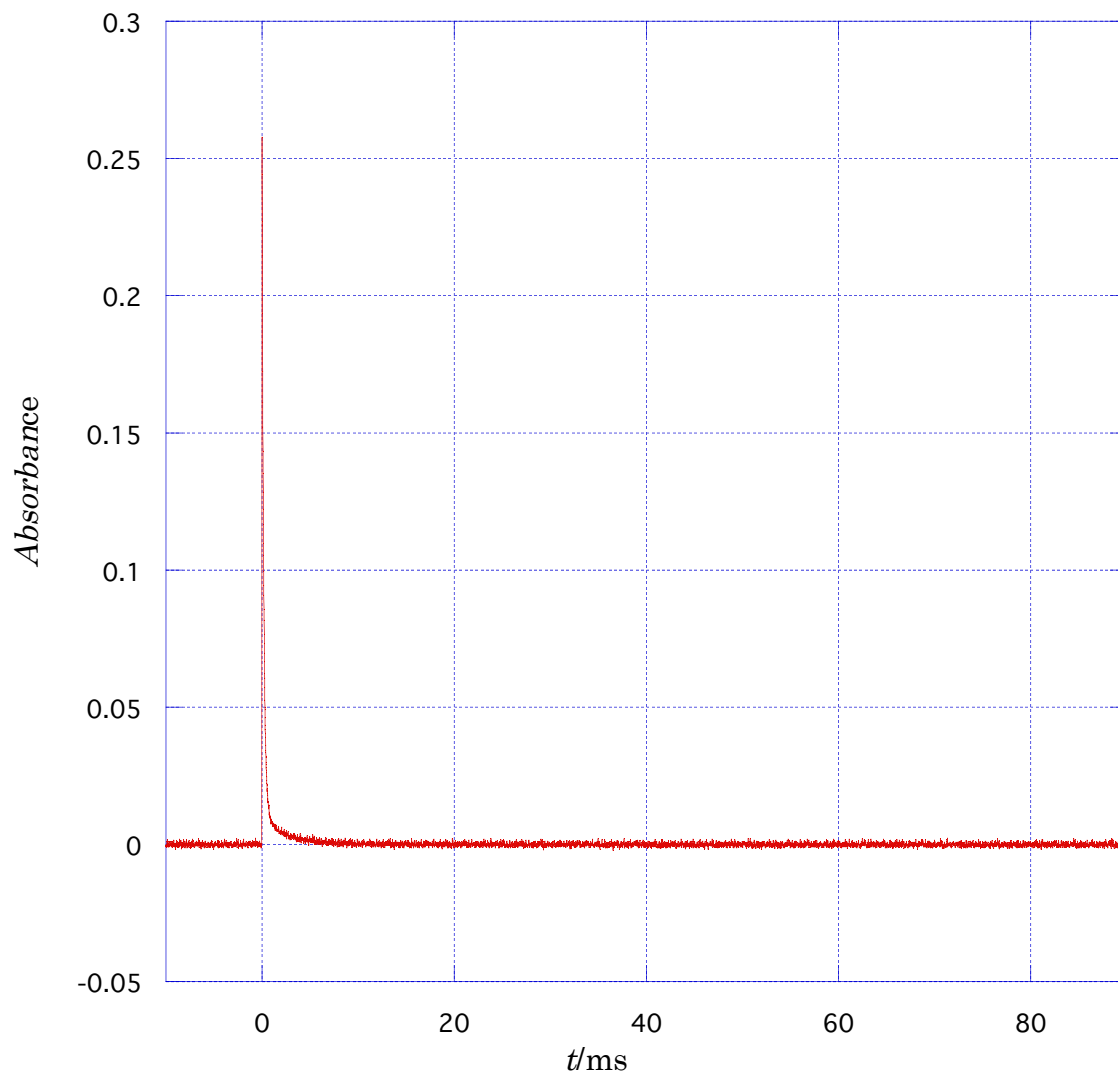
(b)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=40\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$

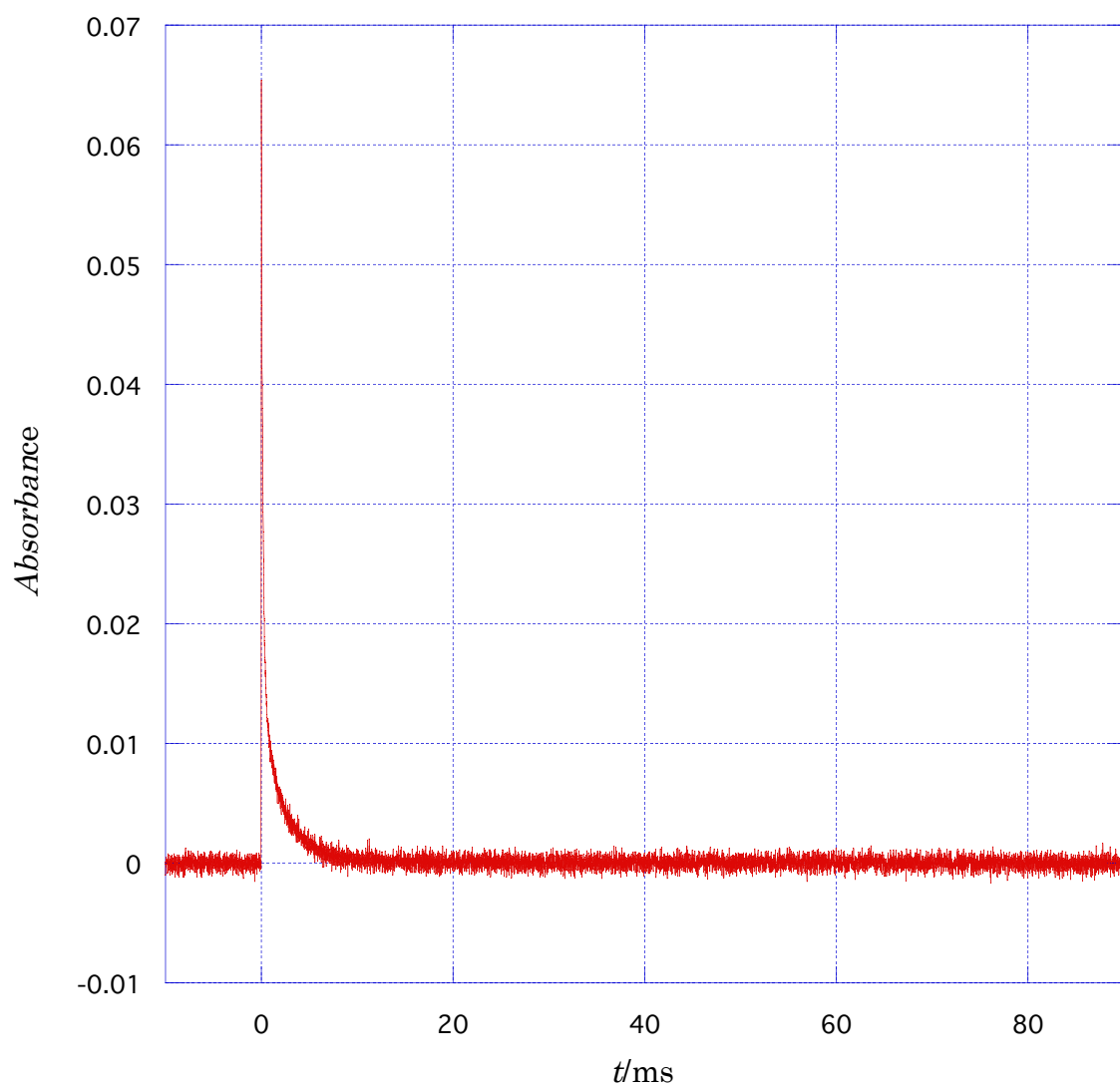
図 3-3-13. PMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応の時間  
トレース

(a)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=100\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.01 \times 10^{-4} \text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

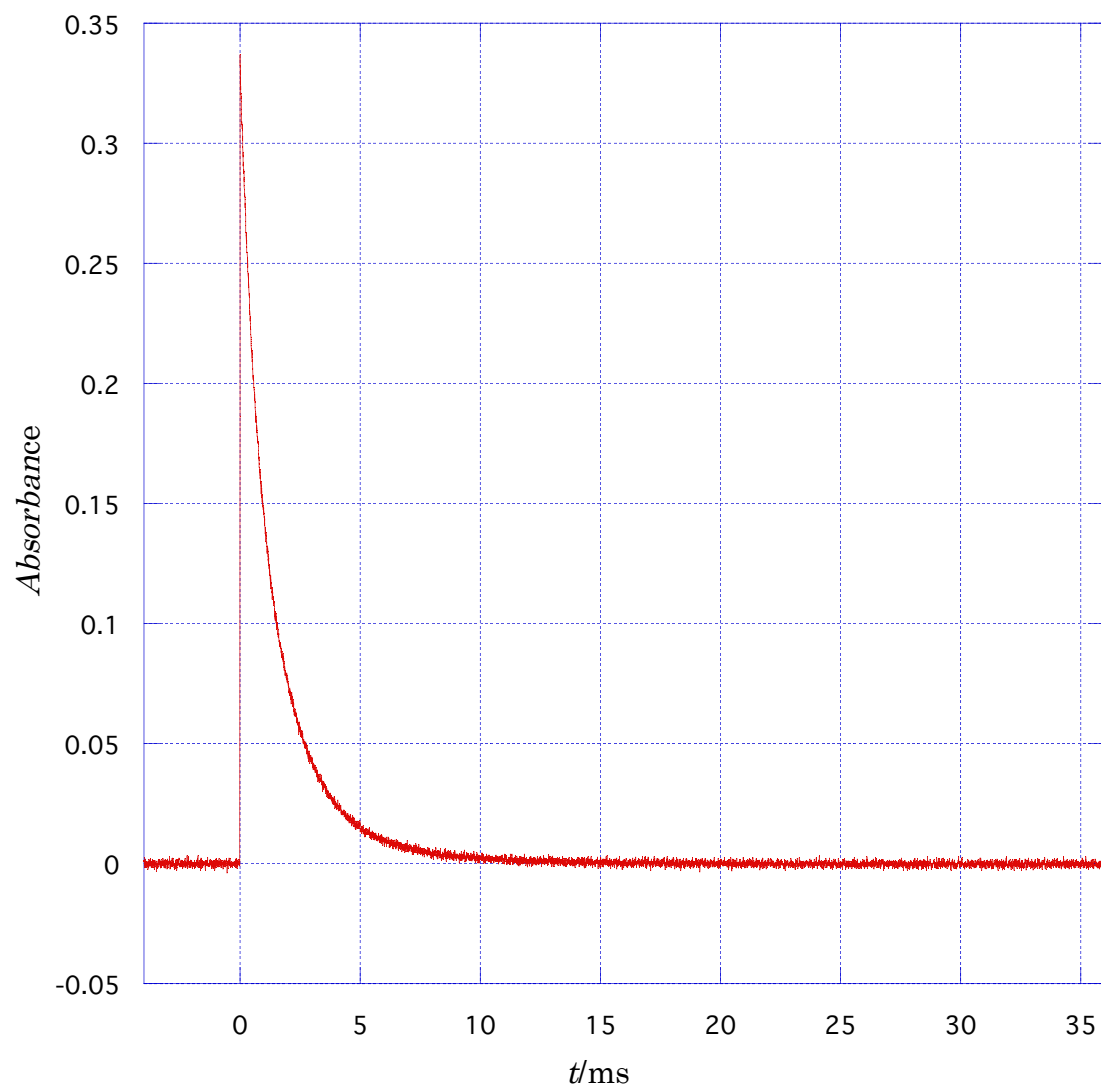
(b)  $\lambda=400\text{nm}, 100\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}, [\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=2.01\times 10^{-4}\text{mol/kg}, T=298\text{K}, \lambda=400\text{nm}$

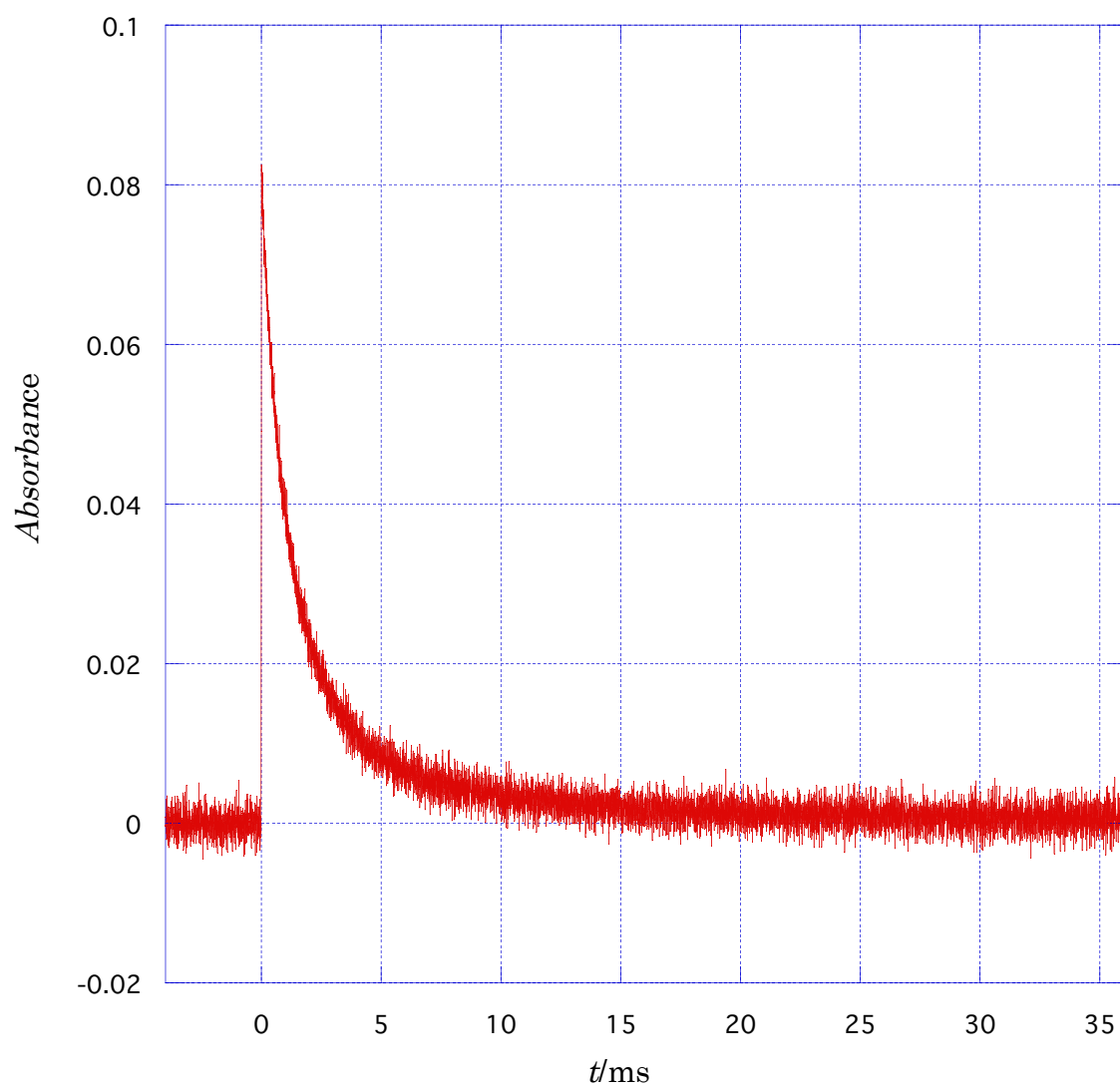
図 3-3-14. HMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  の自己減衰の時間トレース

(a)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=40\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

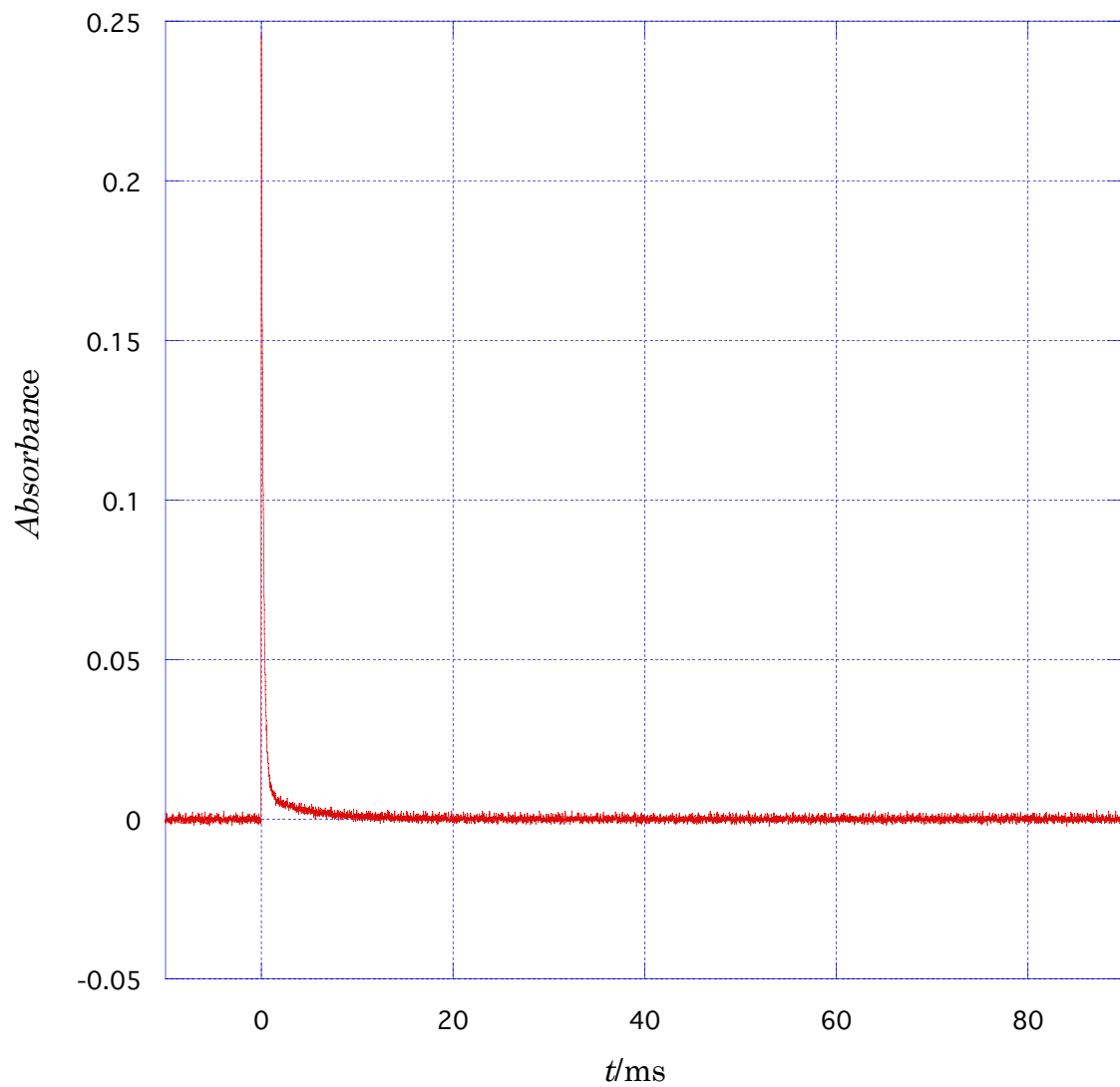
(b)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=40\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0\times 10^{-5}\text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$

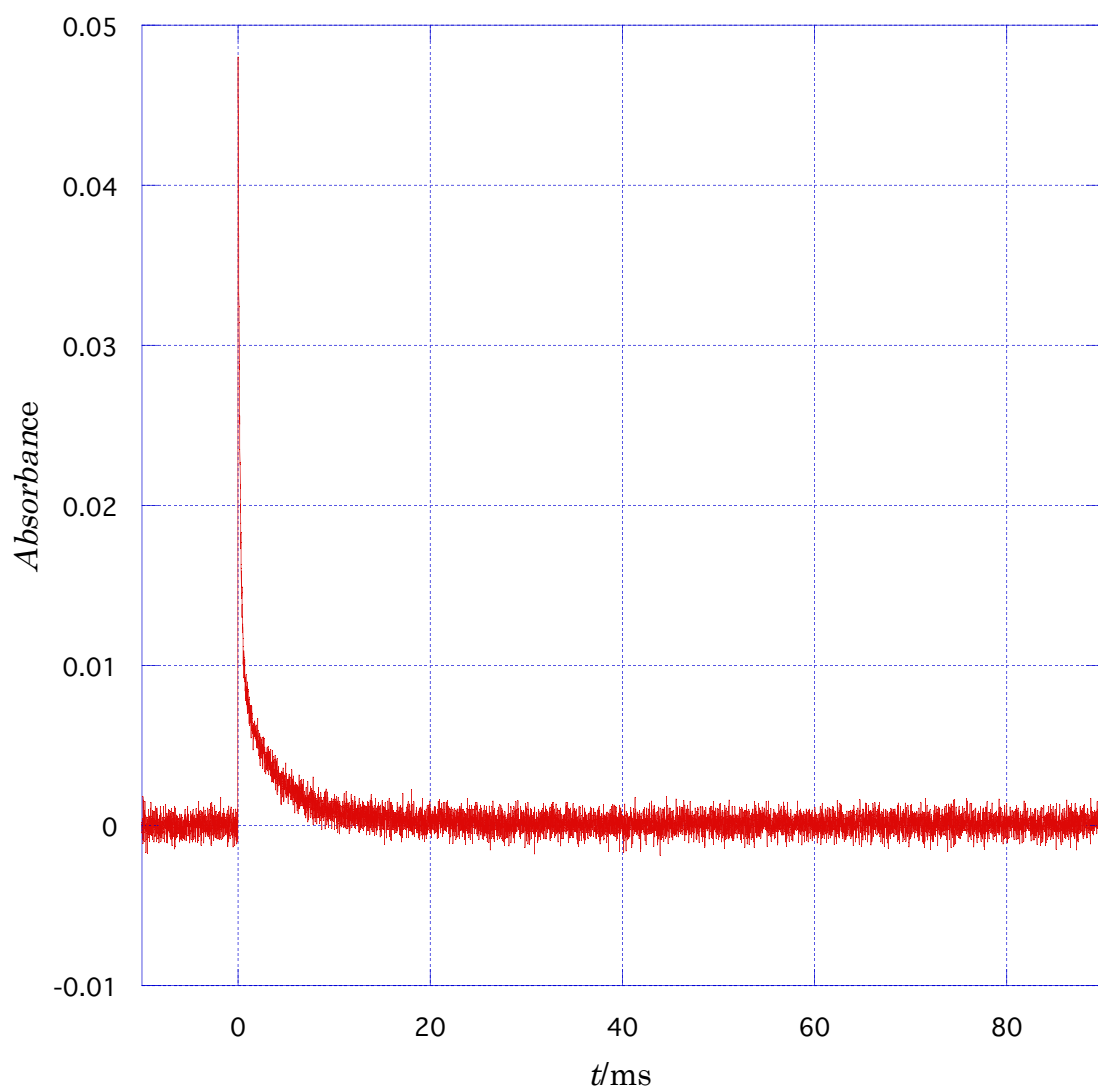
図 3-3-15. HMIM 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の光電子移動反応の時間トレース

(a)  $\lambda=460\text{nm}$ ,  $t=100\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.94 \times 10^{-4} \text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=460\text{nm}$

(b)  $\lambda=400\text{nm}$ ,  $t=100\text{ms}$



$[\text{Zn}(\text{TPP})]=2.0 \times 10^{-5} \text{mol/kg}$ ,  $[\text{Co}(\text{sep})(\text{BPh}_4)_3]=1.94 \times 10^{-4} \text{mol/kg}$ ,  $T=298\text{K}$ ,  $\lambda=400\text{nm}$



### 3-3-2. 考察

AN およびイオン液体 (BMIM, PMIM, HMIM) 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の反応に対する拡散律速の速度定数  $k_d$  を Stokes-Einstein 方程式 (式(3-3-7))[58] から溶媒の物性値に基づいて計算した。その結果を表 3-3-4 に示した。拡散律速の速度定数は、溶液中での 2 分子反応が反応する化学種の拡散によって支配されている(拡散が律速段階となっている)場合の速度定数である。溶液内の 2 分子反応においては反応する化学種がある距離まで近づかないと反応が起こらないので、拡散律速の速度定数は、溶液内で起こる 2 分子反応の二次速度定数の上限である。

計算結果から、3-3-1 項に記した AN およびそれぞれの IL 中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応の二次速度定数は拡散律速の速度定数の 1/10 程度の大きさであり、非常に大きかった。そこで、拡散による寄与を得られた二次速度定数から分離するために式(3-3-8)を用いて補正を行なった。これらの結果を表 3-3-4 にまとめた。

$$k_d = \frac{2RT(r_A + r_B)^2}{3000\eta r_A r_B} \left( \frac{U}{\exp U - 1} \right), U = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon(r_A + r_B)kT} \quad (3-3-7)$$

$$\frac{1}{k_{\text{obs}}} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_{\text{rea}}} \quad (3-3-8)$$

表 3-3-4. AN および各種イオン液体中における  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応の拡散の寄与を補正した二次速度定数  $k_{12}$

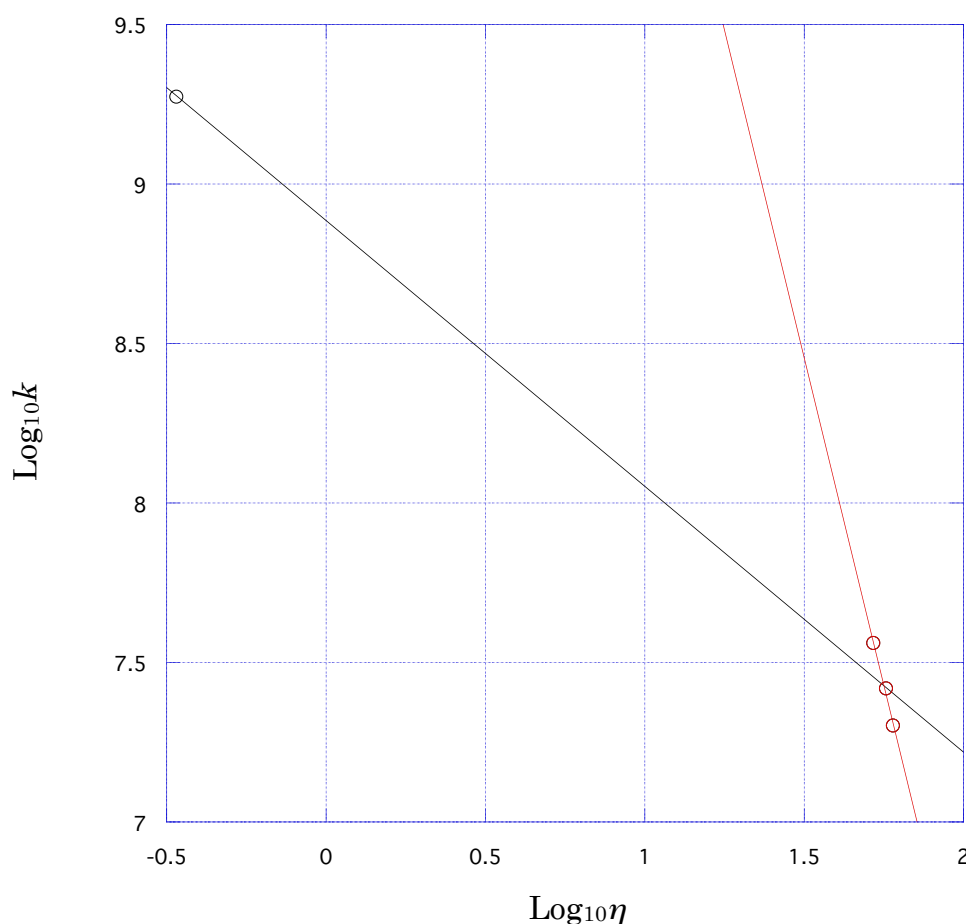
	$\eta$ / cP	density, $d$ / kg dm <sup>-3</sup>	$k_d$ <sup>a</sup> / kg mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Observed $k_{12}$ / kg mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	Corrected $k_{12}$ / kg mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
AN	0.339	0.777	$1.56 \times 10^{10}$	$(1.68 \pm 0.18) \times 10^9$	$(1.88 \pm 0.26) \times 10^9$
BMIM	52	1.44	$1.89 \times 10^8$	$(3.06 \pm 0.14) \times 10^7$	$(3.65 \pm 0.20) \times 10^7$
PMIM	57	1.40	$1.68 \times 10^8$	$(2.27 \pm 0.06) \times 10^7$	$(2.63 \pm 0.08) \times 10^7$
HMIM	60	1.37	$1.56 \times 10^8$	$(1.78 \pm 0.13) \times 10^7$	$(2.01 \pm 0.17) \times 10^7$

a:  $r_A = 570 \text{ pm}$  ( $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ ),  $r_B = 400 \text{ pm}$  ( $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ),  $z_A = 0$  ( $[\text{Zn}(\text{TPP})]$ ),  $z_B = +3$  ( $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$ ) として式(3-3-7)から計算した。

このようにして計算した拡散の寄与を補正した各溶媒中における電子移動反応の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したものを図 3-3-16 に示した。プロットは直線によくフィットし、近似直線の傾きは-0.834 であった。このことから二次速度定数の溶媒の粘度への依存性は、Sumi-Marcus の理論( $\log k \propto -\alpha \log \eta, 0 < \alpha < 1$ )[59,60]または Kramers の理論( $\log k \propto -\alpha \log \eta, \alpha = 1$ )[61,62]に従った。よって、イオン液体中で観測された反応は概ね溶媒粘度の逆数に依存する領域にあるように見える。

しかし、図 3-3-16 中で右側にある 3 つのプロットに示したように IL 中における測定から得られた二次速度定数のみのプロットから近似直線の傾きを計算すると、-4.10 という非常に大きい傾きが得られた。このことから IL 中での反応は溶媒の巨視的な性質である粘度だけでなく IL 他の性質に影響を受けていると考えられる。

図 3-3-16.各溶媒中における電子移動反応の二次速度定数の常用対数を粘度の常用対数に対してプロットした



T=298K

以下の議論では、Macus-Sutin および Ratner-Levine の交差関係式を用いて、観測された  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の電子移動反応の活性化自由エネルギー外圏成分を見積もり、反応の活性化自由エネルギーに対する Pekar-factor の効果を議論した。

Marcus-Sutin の交差関係式は一般的に式(3-3-9)~式(3-3-12)によって表される。

$$k_{12} = [k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}]^{\frac{1}{2}} W_{12} \quad (3-3-9)$$

$$\ln f_{12} = \frac{[\ln K_{12} + (w_{12} - w_{21}) / RT]^2}{4[\ln(k_{11}k_{22} / Z^2) + (w_{11} + w_{22}) / RT]} \quad (3-3-10)$$

$$W_{12} = \exp\left(-\frac{w_{12} + w_{21} - w_{11} - w_{22}}{2RT}\right) \quad (3-3-11)$$

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{\epsilon \sigma (1 + \beta \sigma \sqrt{I})}, \beta = \sqrt{\frac{8\pi N_A e^2}{1000 \epsilon k_B T}} \quad (3-3-12)$$

ただし、 $W_{12}$  は work-term であり、 $Z$  は拡散律速の速度定数、 $w_{ij}$  は溶液内で 2 つの化学種を近づけるのに必要な静電的工作、 $\sigma$  は 2 つの化学種間の距離、 $I$  はイオン強度である。

また、Ratner と Levine は熱力学的な考察に基づいて同様の関係式を導いた。彼らは以下の交差関係式が成立するための必要十分条件は、(1)各化学種の活性化過程が反応相手によって影響されないこと、(2)各化学種の活性化状態は自己交換反応と交差反応において同じであることの 2 つの条件だけからこの関係式を導いた。ちなみに上記のマーカスの交差関係式では、『交差反応の intrinsic free energy barrier は二つの交換反応の intrinsic free energy barrier の相加平均である』という仮定を必要としている。

Ratner-Levine の交差関係式は式(3-3-13)または(3-3-14)で表される。

$$\Delta G_{12}^* = \frac{1}{2}(\Delta G_{11}^* + \Delta G_{22}^* + \Delta G_{12}^0) \quad (3-3-13)$$

$$k_{12} = \left[ k_{11}k_{22}K_{12} \frac{Z_{12}^2}{Z_{11}Z_{22}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-3-14)$$

ただし、

$$k_{ij} = Z_{ij} \exp\left(\frac{\Delta G_{ij}^*}{RT}\right) \quad (3-3-15)$$

$Z$ は二次反応の衝突頻度である。水や通常の非粘性流体に対しては  $Z \sim 10^{12}$  程度であり、反応が電荷について対称的である場合 ( $A^{2+} + B^{3+} \rightarrow A^{3+} + B^{2+}$ ) には  $Z_{12}^2 \sim Z_{11}Z_{22}$  である[58]。また、 $Z$ に対する化学種の電荷の効果は式(3-3-7)で表される。

IL 中における交差反応速度の測定結果を解析するには、式(3-3-9)で表される Marcus-Sutin の交差関係式よりも式(3-3-13)~(3-3-15)により表される Ratner-Levine の交差関係式を用いて行う方がより適切であると思われる。なぜなら、イオン液体では式(3-3-9)を適用するために必要な溶液中のイオン強度や溶質近傍での溶媒の実際の性質がわからないので、反応に関わる化学種の work-term を正しく見積もることができないからである。

しかし、式(3-3-9)の Marcus-Sutin の交差関係式は、標準的な理論式であり、分子性溶媒中での反応の解析には信頼できる結果を与えることが知られている。本研究では、式(3-3-9)をアセトニトリル中における反応の活性化パラメータを得るために用いた。

一方、酸化剤と還元剤を会合させるために必要なエネルギー  $\Delta G_{\text{Fuoss}}^*$  の計算に必要なパラメータ(溶液のイオン強度や溶質近傍の誘電率)が IL については不明であることと、 $\Delta G_{\text{Fuoss}}^*$  および反応の頻度因子は  $Z$  に押し込まれているので IL 中で観測した反応の解析には Ratner-Levine の交差関係式を用いることがより適している。

本研究で使用したイオン液体のバルクでの誘電率は小さいことから Co(III)/(II) 錯体の電荷は対アニオンとのイオン対生成によって効率的に打ち消されると考えられるので、IL 中の反応の速度論的パラメータの推定、実際の解析においては  $Z_{12}^2/Z_{11}Z_{22}$  の値はとりあえず 1 と仮定した。この過程の妥当性について以下に検討する。

ここで、溶媒としてのイオン液体に対してある誘電率を仮定して、Co(III)/(II) 錯体間および Zn(0)/(+)錯体間、Co(III)と Zn(0)錯体間のそれぞれの反応に対する拡散律速の速度定数  $Z$  を式(3-3-7)を用いて計算した。Co(III)/(II)間の反応に対する  $Z$  については、錯体の電荷が対アニオンとの会合によって変化していると仮定して、電荷を変えて複数の計算を行った。その結果を表 3-3-5 に示した。

表 3-3-5 から Co 錯体が溶液中で形式電荷をそのまま持って存在している場合 Co(III)/(II)錯体対の間の反応に対する拡散律速の速度定数( $Z_{AA}$ )は、非常に小さいことは明らかである。

[Co(sep)]<sup>3+/2+</sup> 錯体対の自己交換反応に対する内圏活性化自由エネルギーは 40kJmol<sup>-1</sup> に近いと、交換速度定数として報告されている値である 5.1kgmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> を再現するためには拡散律速速度定数は 1x10<sup>8</sup>kgmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 以上でなくてはならない。しかし、表 3-3-5 からわかるように Co 錯体の電荷を+1 とした場合でも  $Z_{AA}$  は 10<sup>7</sup>kgmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> 以下である。ゆえに、 $Z_{12}^2/Z_{11}Z_{22} \sim 1$  という仮定は妥当であり、Co 錯体は IL 中において完全に対アニオンと会合している(少なくとも Co(III)または Co(II)のどちらかの電荷は完全にキャンセルされている)と結論した。

表 3-3-5. 溶媒の誘電率および溶液中での Co 錯体の形式電荷を仮定して、計算した拡散律速の速度定数  $Z_{ij}$ [kgmol<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>]

charges <sup>a</sup>		$\epsilon_D$	$Z_{AB}/\text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1b}$	$Z_{AA}/\text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1c}$	$Z_{BB}/\text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1d}$
e=2,3	BMIM	17.5	1.89x10 <sup>8</sup>	0.164	1.83x10 <sup>8</sup>
	PMIM	17.5	1.68x10 <sup>8</sup>	0.146	1.62x10 <sup>8</sup>
	HMIM	17.5	1.56x10 <sup>8</sup>	0.136	1.51x10 <sup>8</sup>
	BMIM	13.7	1.89x10 <sup>8</sup>	2.69x10 <sup>-4</sup>	1.83x10 <sup>8</sup>
	PMIM	13.0	1.68x10 <sup>8</sup>	4.83x10 <sup>-5</sup>	1.62x10 <sup>8</sup>
	HMIM	12.7	1.56x10 <sup>8</sup>	2.14x10 <sup>-5</sup>	1.51x10 <sup>8</sup>
	BMIM	24.3	1.89x10 <sup>8</sup>	98.1	1.83x10 <sup>8</sup>
	PMIM	24.7	1.68x10 <sup>8</sup>	113	1.62x10 <sup>8</sup>
	HMIM	24.9	1.56x10 <sup>8</sup>	120	1.51x10 <sup>8</sup>
	BMIM	26.1	1.89x10 <sup>8</sup>	301	1.83x10 <sup>8</sup>
	PMIM	26.6	1.68x10 <sup>8</sup>	354	1.62x10 <sup>8</sup>
	HMIM	26.8	1.56x10 <sup>8</sup>	368	1.51x10 <sup>8</sup>
e=1,2	BMIM	17.5	1.89x10 <sup>8</sup>	4.90x10 <sup>5</sup>	1.83x10 <sup>8</sup>
	PMIM	17.5	1.68x10 <sup>8</sup>	4.35x10 <sup>5</sup>	1.62x10 <sup>8</sup>
	HMIM	17.5	1.56x10 <sup>8</sup>	4.04x10 <sup>5</sup>	1.51x10 <sup>8</sup>

	BMIM	13.7	$1.89 \times 10^8$	$6.80 \times 10^4$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	13.0	$1.68 \times 10^8$	$3.67 \times 10^4$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	12.7	$1.56 \times 10^8$	$2.70 \times 10^4$	$1.51 \times 10^8$
	BMIM	24.3	$1.89 \times 10^8$	$3.32 \times 10^6$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	24.7	$1.68 \times 10^8$	$3.18 \times 10^6$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	24.9	$1.56 \times 10^8$	$3.07 \times 10^6$	$1.51 \times 10^8$
	BMIM	26.1	$1.89 \times 10^8$	$4.61 \times 10^6$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	26.6	$1.68 \times 10^8$	$4.44 \times 10^6$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	26.8	$1.56 \times 10^8$	$4.26 \times 10^6$	$1.51 \times 10^8$
e=1,1	BMIM	17.5	$1.89 \times 10^8$	$1.36 \times 10^7$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	17.5	$1.68 \times 10^8$	$1.21 \times 10^7$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	17.5	$1.56 \times 10^8$	$1.13 \times 10^7$	$1.51 \times 10^8$
	BMIM	13.7	$1.89 \times 10^8$	$5.67 \times 10^6$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	13.0	$1.68 \times 10^8$	$4.02 \times 10^6$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	12.7	$1.56 \times 10^8$	$3.37 \times 10^6$	$1.51 \times 10^8$
	BMIM	24.3	$1.89 \times 10^8$	$3.13 \times 10^7$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	24.7	$1.68 \times 10^8$	$2.87 \times 10^7$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	24.9	$1.56 \times 10^8$	$2.71 \times 10^7$	$1.51 \times 10^8$
	BMIM	26.1	$1.89 \times 10^8$	$3.60 \times 10^7$	$1.83 \times 10^8$
	PMIM	26.6	$1.68 \times 10^8$	$3.31 \times 10^7$	$1.62 \times 10^8$
	HMIM	26.8	$1.56 \times 10^8$	$3.12 \times 10^7$	$1.51 \times 10^8$

a: Co 錯体の形式電荷

b:  $Z_{AB}$  は  $[Zn(TPP)]^*$  と  $[Co(sep)]^{3+}$  間の反応に対して計算した拡散律速の速度定数、  
 $r_A=570\text{pm}([Zn(TPP)])$ ,  $r_B=400\text{pm}([Co(sep)]^{3+})$ ,  $z_A=0([Zn(TPP)])$ ,  $z_B=+3([Co(sep)]^{3+})$

c:  $Z_{AA}$  は  $[Co(sep)]^{3+/2+}$  間の反応に対して計算した拡散律速の速度定数、  
 $r_A=r_B=400\text{pm}([Co(sep)]^{3+/2+})$

d:  $Z_{BB}$  は  $[Zn(TPP)]^{*/+}$  間の反応に対して計算した拡散律速の速度定数、  
 $r_A=r_B=570\text{pm}([Zn(TPP)]^{*/+})$ ,  $z_A=0([Zn(TPP)])$ ,  $z_B=+1([Zn(TPP)]^{+/+})$

溶液中での自己交換反応の活性化自由エネルギーは式(3-3-16)によって表される。

$$\Delta G_{\text{Total}}^* = \Delta G_{\text{OS}}^* + \Delta G_{\text{IS}}^* + \Delta G_{\text{Fuoss}}^* \quad (3-3-16)$$

ここで、 $\Delta G_{\text{OS}}^*$ 、 $\Delta G_{\text{IS}}^*$ 、 $\Delta G_{\text{Fuoss}}^*$  はそれぞれ外圏活性化自由エネルギー、内圏活性化自由エネルギー、溶液中で 2 つ化学種を会合させ前駆体を形成するために必要なエネルギーである( $\Delta G_{\text{Fuoss}}^* = -RT \ln K_{\text{OS}}$ )。  $\Delta G_{\text{OS}}^*$  および  $\Delta G_{\text{Fuoss}}^*$  はそれぞれ式(3-3-17)および式(3-3-18)により与えられる。

$$\Delta G_{\text{OS}}^* = \frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{\epsilon_{\text{op}}} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{r_{12}} \right) \quad (3-3-17)$$

$$\Delta G_{\text{Fuoss}}^* = -RT \ln K_{\text{OS}}, K_{\text{OS}} = \frac{4\pi N_A a^3}{3000} \exp \left( -\frac{U}{k_B T} \right) \quad (3-3-18)$$

$$U = \frac{z_1 z_2 e^2}{\epsilon a (1 + \kappa a)}, \kappa = \sqrt{\frac{8\pi N_A e^2 I}{1000 \epsilon k_B T}} \quad (3-3-19)$$

ただし、 $r_i (i=1,2)$  は反応物の半径であり、 $I$  はイオン強度であり、 $\epsilon_{\text{op}} = n^2$  ( $n$  は溶媒の屈折率)である。また、 $r_{12} = r_1 + r_2$  とした。

[Co(sep)]<sup>2+/3+</sup> 錯体対の自己交換反応速度定数は水中においては、 $k_{\text{ex}} = 5.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と報告されている[58]。この値から式(3-3-20)によって推定した $\Delta G_{\text{Total}}^*$  および式(3-3-17)から計算した $\Delta G_{\text{OS}}^*$ 、式(3-3-18)と式(3-3-19)を用いて計算した $\Delta G_{\text{Fuoss}}^*$ を用いて式(3-3-16)から計算すると、[Co(sep)]<sup>3+/2+</sup> 錯体対の自己交換反応の活性化自由エネルギーの内圏成分は  $39.1 \text{ kJ mol}^{-1}$  と計算された。

$$\Delta G^* = -RT \ln \left( \frac{kh}{k_B T} \right) \quad (3-3-20)$$

本研究において測定した AN 中での[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の交差反応の速度定数( $k_{12} = 1.56 \times 10^{10} \text{ kg mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )に対して Marcus の交差関係式(式(3-3-9) ~式

(3-3-12))を適用し、三重項励起状態  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $\pi$ -カチオンラジカル  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{+\bullet}$  間の自己交換反応速度定数を見積もると  $k_{11}=8.39 \times 10^9 \text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。

また、 $k_{11}$  と式(3-3-16)~式(3-3-20)を用いて  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+}$  間の自己交換反応の速度論的パラメータを計算した。結果は、表 3-3-6 にまとめた。

表 3-3-6.  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  と  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  間の交差反応の速度定数に交差関係式を適用して計算した  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+}$  錯体対の自己交換反応の速度論的パラメータ

$k_{11}/\text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\Delta G_{11}^*/\text{kJmol}^{-1\text{a}}$	$\Delta G_{\text{Fuoss}}^*/\text{kJmol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{OS}}^*/\text{kJmol}^{-1\text{b}}$	$\Delta G_{\text{IS}}^*/\text{kJmol}^{-1\text{c}}$
$8.39 \times 10^9$	16.4	0	15.5	0.844

a:  $\Delta G_{11}^* = -RT \ln(k_{11}h/k_B T)$  を用いて計算した

b:  $r(\text{Zn})=570\text{pm}$ ,  $n=1.3636$ ,  $\epsilon=35.95$  とし、以下の式により計算した。

$$\Delta G_{\text{OS}}^* = \frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{\sigma_{AB}} \right)$$

c:  $\Delta G_{\text{IS}}^* = \Delta G_{11}^* - \Delta G_{\text{Fuoss}}^* - \Delta G_{\text{OS}}^*$ .

ここで、AN 中での  $[\text{Zn}(\text{TPP})]^*$  と  $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  間の交差反応の速度定数 ( $k_{12}=1.56 \times 10^{10} \text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) に対して  $Z_{12}^2/Z_{11}Z_{22}=1$  と仮定して Ratner-Levine の交差関係式(式(3-3-14))を適用すると、 $[\text{Zn}(\text{TPP})]^{*/+}$  の自己交換反応速度定数  $k_{11}$  は  $4.9 \times 10^9 \text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$  となった。この値は、Marcus の交差関係式(式(3-3-9)~(3-3-12))から得られた値( $8.39 \times 10^9 \text{kgmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ )と交差関係式の許す精度の範囲でよく一致していた。この結果から AN 中における交差反応に対して  $Z_{12}^2/Z_{11}Z_{22}=1$  であるという仮定は妥当なものであり、式(3-3-9)~式(3-3-19)を用いた分析の精度は高いと考えられる。すなわち、 $[\text{Co}(\text{sep})]^{3+}$  や  $[\text{Co}(\text{sep})]^{2+}$  のような金属錯体の電荷は、AN 中においては対アニオンによって効率的に打ち消されており、本研究で使用した IL の誘電率はアセトニトリル(293K ならば  $\epsilon=37.5$ )よりも小さいため、IL 中における反応に対しても同じ仮定の妥当性が支持される。

自己交換反応の活性化自由エネルギーは式(3-3-16)によって表されるので、式(3-3-13)は、それぞれの錯体に関する自己交換反応の活性化自由エネルギーを用いると、

$$\begin{aligned} 2\Delta G_{12}^*(\text{Co}^{3+}-\text{Zn}^*) &= \Delta G_{22\text{OS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{22\text{IS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{22\text{Fuoss}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{OS}}^*(\text{Zn}^{*/+}) \\ &+ \Delta G_{11\text{IS}}^*(\text{Zn}^{*/+}) + \Delta G_{11\text{Fuoss}}^*(\text{Zn}^{*/+}) + \Delta G^0(\text{Co}^{3+}-\text{Zn}^*) \\ &= [\Delta G_{22\text{OS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{OS}}^*(\text{Zn}^{*/+}) + \Delta G_{22\text{Fuoss}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{Fuoss}}^*(\text{Zn}^{*/+})] + \\ &+ [\Delta G_{22\text{IS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{IS}}^*(\text{Zn}^{*/+})] + \Delta G^0(\text{Co}^{3+}-\text{Zn}^*) \end{aligned}$$



と表すことができる。

核因子の代わりに衝突頻度  $Z$  を用いる Ratner-Levine の交差関係式においては衝突頻度  $Z$  に  $\Delta G_{22\text{Fuoss}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{Fuoss}}^*(\text{Zn}^{*/+})$  に関係する因子が含まれているので、考慮する必要はない。よって、

$$2\Delta G_{12}^*(\text{Co}^{3+}\text{-Zn}^*) = \Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv})_{\text{Total}} + [\Delta G_{22\text{IS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{IS}}^*(\text{Zn}^{*/+})] + \Delta G^0(\text{Co}^{3+}\text{-Zn}^*) \quad (3\cdot3\cdot21)$$

ただし、 $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv})_{\text{Total}} = \Delta G_{22\text{OS}}^*(\text{Co}^{2+/3+}) + \Delta G_{11\text{OS}}^*(\text{Zn}^{*/+})$  である。式(3-3-21)によって見積もられた  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv})_{\text{Total}}$  の値  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-1})_{\text{Total}}$  は、反応の前駆体および後駆体の近傍における溶媒としての IL の実際の性質を反映している。それぞれのイオン液体 (BMIM, PMIM, HMIM) 中における交差反応に対して  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-1})_{\text{Total}}$  を式(3-3-21)により計算した結果を表 3-3-7 に示した。このとき、外圏型電子移動反応の活性化自由エネルギーの内圏成分は、溶媒に依存しないと考えられるため、IL 中における  $\Delta G_{22\text{IS}}^*(\text{Co}^{2+/3+})$  および  $\Delta G_{11\text{IS}}^*(\text{Zn}^{*/+})$  は、AN 中における自己交換反応の測定で見積もられた値を用いて計算を行った。内圏活性化自由エネルギーは溶媒に依存しないことが報告されている[63]。

式(3-3-17)を用いて理論的に計算した  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv})_{\text{Total}}$  である  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-2})_{\text{Total}}$  は、BMIM および PMIM、HMIM 中におけるそれぞれの溶媒の誘電率と屈折率の報告値を用いて計算した。計算された  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-2})_{\text{Total}}$  の値は 30.9 および 30.5、30.3 kJmol<sup>-1</sup> であった。これらの結果も表 3-3-7 に示した。

表 3-3-7 に示した  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-1})_{\text{Total}}$  および  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-2})_{\text{Total}}$  の値は、一見するとそれぞれのイオン液体についてほぼ同一であるように見える。このことから本研究において採用した解析法は非常に精度が高いことが示された。しかし、表の結果を詳細に検討すると、測定結果に基づいて計算された  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-1})_{\text{Total}}$  は BMIM < PMIM < HMIM の順に増加しているにもかかわらず、理論的に計算した  $\Delta G_{\text{OS}}^*(\text{solv-2})_{\text{Total}}$  は、BMIM > PMIM > HMIM と反対の順序で増加していることが明白である。同様の結果が Fawcett らによるイオン液体中におけるフェロセン/フェリシニウム錯体対の電極表面上での断熱的な電子移動過程の研究から得られた[36]。

ここで、Nakmura と Shikata は様々なイオン液体の電極表面でのイオン液体の誘電緩和現象の測定を行い[64]、電極表面上でのイオン液体の緩和現象として 3 つの緩和領域が観測されることを報告した。最も速い緩和過程は、イオン対内部でのイオン間の運動に対応する緩和に帰属された。2 番目の緩和過程は、長軸方向の回転緩和であった。最も遅い緩和過程はカチオン部位の短軸周りの回転

緩和に帰属された。2番目と3番目の緩和過程は、イオン液体を構成するカチオン部位およびアニオン部位の性質を大きく反映しており、カチオン部位の置換基が長くなるほどイオン間の距離が大きくなり緩和時間が増大した。

Nakamura と Shikata は、この結果の分析から次の結論を導いた。(1)解離したイオン液体のイオン対においては、カチオン部位は自由に回転しており、カチオン部位とアニオン部位間の距離はカチオン部位の置換基の長さが長くなるとともに増大する。(2)IL の誘電率は置換基の長さが増加するほど大きくなる。(3)イオン液体の緩和時間(観測された 3 つの過程の緩和時間の調和平均の緩和時間)もまた解離したイオン対のカチオン部位の置換基が長くなるほど増加する。

Nakamura および Shikata は観測された現象をバルクのイオン液体と関連づけているが、Israelachvili らの研究[41]によると、バルクの IL はほとんど解離していない(0.1%以下)が、電極表面の IL は解離していることが報告されている。そのため、Nakamura と Shikata の観測結果は観測セル内における電極表面での IL の解離に由来するものであると考えられる。したがって、Israelachvili らと Shikata らの報告結果は、電極表面では IL は解離しており、それによってカチオン部位とアニオン部位間の距離は伸び、その結果誘電率の増大と緩和時間の増大が起こることを示している点で整合性がある。また、Fawcett らの電気化学的電極電子移動反応速度定数の報告[36]によれば、Nakamura と Shikata によって報告されたイオン液体の溶媒物性(誘電率と屈折率)が彼らの観測したイオン液体中での電極電子交換速度定数を非常によく説明するので、Nakamura と Shikata によって報告されたイオン液体の構造が、電極表面付近のイオン液体の構造であることは間違いない(バルクのイオン液体は Israelachvili らの研究結果から全く解離していない事がわかっているため)と考えられる。

前述したように本研究で観測されたイオン液体中における金属錯体間の外圏型電子移動反応における外圏活性化エネルギーは、バルク溶媒に対する Pekar factor を反映しておらず、Fawcett らの報告と同様に、測定結果に基づいて計算された $\Delta G^*_{OS(solv-1)}_{Total}$ は BMIM<PMIM<HMIM の順に増加していることがわかった。この結果は、バルクのイオン液体中においても、電荷を有する金属錯体の周囲では電極表面と同様にイオン液体は解離していることを支持している( $\Delta G^*_{heterogeneous}=\Delta G^*_{homogeneous}/2$  の関係が成立しているため)。

したがって、本研究における電極反応を伴わない均一溶媒中の反応においても、電荷を有する(あるいは極性を有する)遷移状態の周囲の IL が解離し、バルク溶媒とは異なる誘電率と緩和挙動(遅い緩和)を示すと考えられる。分極した遷移状態の周囲の IL が解離し、アニオン部位とカチオン部位の距離が伸長すると、バルクの IL よりも大きな誘電率が誘起され、電荷分離した IL の回転緩和が遅く

なることにより、 $\Delta G^*_{\text{OS}}(\text{solv})_{\text{total}}$  と Pekar factor が増大する。Nakamura と Shikata の研究結果よりカチオン部位の側鎖が長くなることに応じて、イオン間距離がより増大し、回転緩和時間および誘電率が大きくなると考えられるので、観測された  $\Delta G^*_{\text{OS}}(\text{solv})_{\text{total}}$  と Pekar factor が HMIM>PMIM>BMIM の順となることが説明できる。

ここで、解離によって IL の屈折率が変化しないと仮定して、解析の結果 ( $\Delta G^*_{\text{OS}}(\text{solv}-1)_{\text{total}}$ ) を理論式により再現するために必要な誘電率をマークス理論 (式(3-3-17)) に基づいて計算すると、電荷を有する会合体(反応前駆体/後駆体)の周囲の BMIM、PMIM、HMIM に対する誘電率としてそれぞれ 23.6, 47.0, 145 という値が得られた。145 という値は誘電率の値としては許容できないほど大きいので、この結果から誘電率の値として許容できる値を得るためには、電荷を有する化学種の周囲のイオン液体の屈折率は、バルクのイオン液体の屈折率の値からわずかに減少することが示唆される。

表 3-3-7. BMIM および PMIM、HMIM 中における反応に対して推定した $\Delta G_{OS}^*(solv-1)_{total}$  および  $\Delta G_{OS}^*(solv-2)_{total}$

		$k_{12}/\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta G_{12}^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1a}$	$\Delta G_{IS}^*(\text{Zn})/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{12}^0/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{OS}^*(solv-1)_{total}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1b}$	Pekar factor <sup>c</sup> $1/n^2-1/\epsilon$	$n^d$	$\epsilon_s^d$	$\Delta G_{OS}^*(solv-2)_{total}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1e}$	Pekar factor <sup>f</sup> $1/n^2-1/\epsilon_s$
After correction of diffusion	BMIM	$3.65 \times 10^7$	4.07	0.844	-65.0	33.2	0.449	1.4267	13.7	30.9	0.418
	PMIM	$2.63 \times 10^7$	4.59	0.844	-65.3	34.6	0.468	1.4296	13.0	30.5	0.412
	HMIM	$2.01 \times 10^7$	5.08	0.844	-65.4	35.6	0.482	1.4302	12.7	30.3	0.410
Without correction of diffusion	BMIM	$3.06 \times 10^7$	4.51	1.59	-65.0	33.4	0.452	1.4267	13.7	30.9	0.418
	PMIM	$2.27 \times 10^7$	4.95	1.59	-65.3	34.5	0.467	1.4296	13.0	30.5	0.412
	HMIM	$1.78 \times 10^7$	5.38	1.59	-65.4	35.5	0.481	1.4302	12.7	30.3	0.410

a:  $\Delta G_{12}^* = -RT \ln(k_{12}/k_D)$ .

b:  $\Delta G_{IS}^*(\text{Co}) = 39.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  として以下の式により計算した

$2\Delta G_{12}^* = \Delta G_{OS}(T) + \Delta G_{IS}^*(\text{Zn}) + \Delta G_{IS}^*(\text{Co}) + \Delta G_{12}^0$ .

c:  $\Delta G_{OS}^*(solv-1)_{total}$ . から推定した pekar-factor

d: バルクのイオン液体に対する屈折率および誘電率

e: 活性化自由エネルギーの外圏成分( $\Delta G_{OS}^*(solv-2)_{total} = \Delta G_{OS}^*(\text{Zn})_{cal} + \Delta G_{OS}^*(\text{Co})_{cal}$ )は、以下の式により計算した。

$$\Delta G_{OS}^* = \frac{N_A e^2}{16\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \left( \frac{1}{2r_A} + \frac{1}{2r_B} - \frac{1}{\sigma_{AB}} \right),$$

このとき  $r(\text{Zn})=570\text{pm}$  および  $r(\text{Co})=400\text{pm}$  とし、誘電率および屈折率はバルクにイオン液体に対する値を用いた。

f: バルクのイオン液体に対する Pekar-factor

#### 4.まとめ

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分極/電荷を有する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。

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[Zn(TPP)]錯体(TPP=5,10,15,20-tetraphenylporphyrin)と[Co(sep)]<sup>3+</sup>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。また、イオン液体は粘性が大きく、ストップフロー法のような溶液の高速混合による反応速度測定法を利用することができないので、金属錯体間の電子移動反応速度の測定は、フラッシュホトリシス法により[Zn(TPP)]の三重項励起状態の[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>間の電子移動を観測することにより行った。

電気化学測定および反応速度測定の結果に加えて Israelachvili ら[41]、Nakamura と Shikata[64]、Fawcett ら[36]による報告から電荷を有する金属錯体(電子移動反応の反応前駆体および後駆体も含む)の近傍および電極表面に存在するイオン液体は解離しており、金属錯体の周囲では局所的な微細構造を形成していることが示唆された[65]。すなわち、解離したイオン液体のカチオン部位とアニオン部位は、解離後も一対となって存在しており(イオン液体を構成するイオンは正負の電荷を帯びているため)、協奏的に対となるイオンを交換しながら挙動していると考えられる[20,64]。一方で、そのような構造を持った溶媒の層は電荷を持つ金属錯体の周囲においては、本研究で使用したコバルト錯体の電荷は+3 しかないため、おそらくイオン液体のカチオン部位とアニオン部位の層の 1 組分程度の厚みしか持たないと考えられる。この構造は電極表面での電気二重層の構造と類似している[41,66]。

イオン液体中における[Zn(TPP)]\*と[Co(sep)]<sup>3+</sup>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  $\Delta G^*_{OS(solv-1)_{total}}$  は BMIM<PMIM<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 (BMIM>PMIM>HMIM) とは逆の傾向を示した。この結果は、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)ことによって生じると結論した。

反応速度定数の Pekar factor に対する依存性は、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、観測されなかった。この結果は、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である。Grammp らは観測されたイオン液体中での電子交換反応の速度定数が Pekar factor 依存性を示さないと報告している[32]が、これはこのようなメカニズム(電荷を有する(あるいは分極した)遷移状態の近傍のイオン液体が解離し、バルクとは異なる性質を示す)の可能性を考慮していないために得られた結果である。

本研究で用いた解析法は、電荷を有する(あるいは分極した)会合体(反応前駆体および後駆体)の近傍におけるイオン液体の実質的な Pekar factor の値を推定することが可能である。しかし、屈折率及び誘電率の個別の数値を推定することは困難であると考えられる。

本研究で示されたように連続誘電体モデルを用いたボルン型の式(たとえば、マーカス理論)を用いた簡便な手法は、イオン液体中においては比較的大きな金属錯体の関わる反応の解析に対しては精度の良い結果を与えた。一方で、小さな有機分子の反応の解析においてはボルン型の式を用いた解析では良い結果を与えなかった[24]。

## 第 2 部

新規  $\text{P}_2\text{N}_1$  三座配位子およびその  $\text{Fe(II)}$  錯体の合  
成、構造とそのリン供与配位子-金属間の結合に  
関する研究

## 1. 緒言

### 1-1. ホスフィンおよびその誘導体の配位化学

リン(III)を含む有機化合物であるホスフィン誘導体は、配位子として金属中心に配位する際、リン上の置換基の電子的、立体的性質によって、配位性がさまざまに変化する配位子である。ホスフィン誘導体は、リン原子上の非共有電子対が電子供与することによって配位結合を形成する  $\text{PRR}'\text{R}''$  型配位子( $\text{R}$ ,  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  = アルキル基、アリール基、アルコキシ基など)であり、**phosphorous donor ligands** とも呼ばれる。なお、本論文中においては、配位子としてのホスフィン誘導体について、簡略的に記すため、**"phosphorous donor ligands"**を直訳した「リン供与配位子」という表現を用いる。

リン供与配位子の配位化学は、有機金属化学の一部であるといっても過言ではない[67-69]。これは、リン供与配位子が有機金属錯体の補助配位子として有用であり、低原子価の金属中心を安定化することができるという特徴を有するからである。低原子価金属中心における遷移金属-リン供与配位子結合の性質は、一酸化炭素のような $\pi$ 酸性配位子と類似している。 $\pi$ 酸性配位子とは、金属-配位子間の結合において、主に配位子の非共有電子対を供与する $\sigma$ 結合のみならず、金属の占有  $d$  軌道から $\pi$ 酸性配位子の空位の軌道への $\pi$ 逆供与によって、 $\sigma$ 結合を補う性質を持っている配位子を示す。このような性質により、ほとんどの有機金属錯体は、その金属中心が低酸化状態で安定化される。一般的な $\pi$ 酸性配位子は、その $\pi^*$ 軌道が $\pi$ 逆供与に用いられるが、リン供与配位子には空の $\pi^*$ 軌道が存在しないため、 $\pi$ 逆供与に用いられる配位子の軌道が他の $\pi$ 酸性配位子の場合とは異なっている。この $\pi$ 逆供与に関与する配位子の軌道については二つの説がある[70]。一つはリン原子上の空の  $d$  軌道が関与する説であり、もう一つは  $\text{P-R}$  結合の反結合性の $\sigma^*$ 軌道が関与する説である。前者は、1980年代まで広く受け入れられてきたが、金属-リン供与配位子間の結合に関する量子力学に基づいた理論計算[71,72]によって、リン上の  $d$  軌道エネルギー準位が $\sigma^*$ 軌道よりも高いことが示され、今日では後者の説が受け入れられている。

リン供与配位子の置換基効果に関する研究は、1977年に Tolman によって立体的、電子的効果に関するパラメータ化が初めて報告された [73]。立体的パラメータは、**cone angle ( $\theta$ )**と呼ばれ、金属-リン供与配位子間の結合に寄与するリン上の置換基の立体的効果を示す。電子的パラメータ( $\chi$ )は、**cone angle**に関与しない電子的効果に関するパラメータである。Tolman の報告から現在に至るま



で、Tolman パラメータの改良を含めて様々な立体的パラメータ[74-82]、電子的パラメータ[83-88]が提案、議論されてきているが、それらは、すべて Ni(0)、Fe(0)、Cr(0)などの低原子価金属錯体に関するものである。Tolman パラメータは、リン供与配位子が配位した有機金属錯体の熱力学的性質や、反応性に関する議論に数多く用いられている[89]。一方で、高酸化状態の金属中心に対するリン供与配位子の反応性に関する研究は、低原子価金属錯体に比べ圧倒的に例が少ない。これは、リン供与配位子の配位性について、主に低原子価金属中心を安定化する性質が注目されてきたことに起因していると考えられる。そしてこのことは、リン供与配位子の配位化学が有機金属化学の分野で発展してきたことを物語っている。しかしながら、有機金属化合物の酸化的付加や還元的脱離反応においては、金属中心の酸化数の増減が含まれており、低原子価金属に限らない、幅広い基礎研究が非常に重要であると考えられる。

## 1-2. 研究の目的

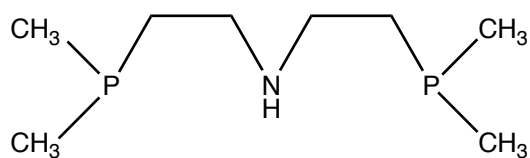
前述したように、リン供与配位子は、リン原子上の置換基の違いにより配位子の $\sigma$ -塩基性や $\pi$ -酸性が様々に変化し、錯体の熱力学的、速度論的安定性に大きく影響する非常に興味深い配位子である。これまでに、リン供与配位子を有する様々な八面体型 Co(III)/(II)錯体が合成され、特に $[\text{Co}(\text{P}_n\text{N}_{6-n})]^{2+}$ 錯体において、 $\text{Me}_2\text{P}$ -配位サイトの数が 2 以上の錯体で Co(II)が低スピン電子配置をとっていることが示された[90-92]が、このような結果を一般的に考えられている  $\text{Me}_2\text{P}$ -配位サイトにおけるリン原子の比較的小さな $\sigma$ -塩基性と $\pi$ -酸性から説明することは困難である。

これまでの研究は不安定な Co(II)錯体について行われてきているが、酸化還元に対して比較的安定な  $d^6$  配置の Fe(II)錯体を対象とすることによって、錯体合成、結晶解析、スペクトル解析が容易になるとともに、 $d^6/d^5$  と  $d^7/d^6$  間の電子間反発の差や電子交換反応速度の違いを詳細に検討できると考えられる。そのためには、配位原子上の置換基を変化させ、 $\sigma$ -塩基性と $\pi$ -酸性の異なった様々な配位子の合成が必要である。

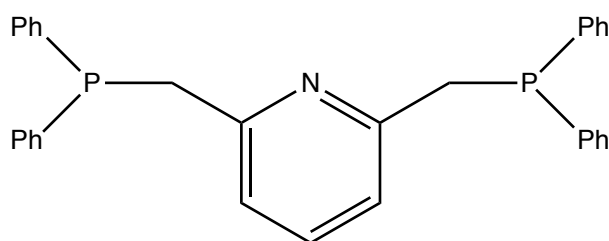
本研究では二種類の PNP 三座配位子、bis(dimethylphosphinoethyl)amine(PNP) と 2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine(PpyP)を新たに合成し、それらの配位した新規 Fe(II)錯体を単離することに成功した。これらの金属錯体の X 線結

晶構造解析と紫外近赤外吸収スペクトル測定、電気化学測定を行い、結晶構造と電子状態の違いについて検討した。今回合成した配位子の構造を図 1-1 に示す。

図 1-1.PNP 配位子、PpyP 配位子の構造



PNP:bis(dimethylphosphinoethyl)amine



PpyP:2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine

## 2.実験

### 2-1.試薬

#### 2-1-1.テトラヒドロフラン(THF)

THF(和光純薬特級)は、金属ナトリウムとベンゾフェノンで処理し、還流脱水後、常圧蒸留したものを使用した。

#### 2-1-2.ジエチルエーテル

ジエチルエーテル(和光純薬特級)は各試料調整前に 20 分以上アルゴン脱気したものを使用した。

#### 2-1-3.水

蒸留水を各試料調整前に 20 分以上アルゴン脱気したものを使用した。

#### 2-1-4.テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩(TBAPF<sub>6</sub>)

TBAPF<sub>6</sub>(東京化成)をエタノールと水の混合溶媒を用いて 2 回再結晶し、真空乾燥したものを使用した。

#### 2-1-5.その他の試薬

その他の試薬は入手し得る最高純度の試薬を使用した。

### 2-2.配位子の合成

[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体の合成の操作以外は、特に記述のない限り Ar 雰囲気下で行った。

#### 2-2-1.ジフェニルホスフィン

ドライアイス-メタノール浴中で、金属ナトリウム 1.97g(85.8mmol)を含む液体アンモニア溶液に、トリフェニルホスフィン 11.3g(43.0mmol)をゆっくりと加え、2 時間攪拌した。ここに 50mL の水をゆっくりと加え、液体アンモニアを常温で除去した。これをジエチルエーテル 120mL(20mLx6)で抽出し、減圧下でジエチルエーテルを除去した。減圧蒸留により無色の液体を得た(4mmHg、111.9℃)。収量 5.71g、収率 71.4%であった。

#### 2-2-2.2,6-ビス(ジフェニルホスフィノメチル)ピリジン(PpyP)配位子

氷浴中で、ジフェニルホスフィン 8.34g(44.8mmol)を含む THF 溶液(50mL)に、*n*-ブチルリチウムのヘキサン溶液( $1.57\text{molL}^{-1}$ )を 28.5mL 加え、約 1 時間攪拌した。その後、2,6-ビス(クロロメチル)ピリジン 2.64g(15.0mmol)の THF 溶液(20mL)をゆっくり加え、約 2 時間攪拌した。この溶液を減圧濃縮した後、70mL の水をゆっくり加えて、大気中で無色の沈澱をろ取し、これをエタノールで再結晶した。収量 2.15g、収率 30.1%であった。

#### 2-2-3.トリフルオロメタンスルホン酸鉄(II)

20mL の水にトリフルオロメタンスルホン酸(Aldrich)5.00g(33.3mmol)をゆっくり滴下し、この水溶液を 20 分間アルゴンで脱気した。ここに鉄スポンジ(和光純薬特級)0.832g(14.2mmol)を加え、3 日間攪拌した。得られた水色の溶液を吸引ろ過し、ろ液を減圧下で 40℃に加熱して濃縮した。さらにこれを減圧下で 100℃に加熱して無色固体を得た。収量 4.43g、収率 88.2%であった。

#### 2-2-4.[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体

PpyP 配位子 1.67g(3.51mmol)のエタノール溶液(40mL)にトリフルオロメタンスルホン酸鉄(II)0.622g(1.757mmol)を加え、30 分間還流し、紫色の個体を得た。収量 1.72g、収率 75.0%であった。[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 0.5CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> の元素分析:実測値%(計算値%)C,58.01(57.85);H,4.19(4.23);N,2.62(2.19)。

#### 2-2-5.ビス(ジメチルホスフィノエチル)アミン(PNP)配位子

テトラメチルジホスファンジスルフィド(4.68g,25.1mmol)と還元鉄(11.7g)をよく混合し、50cm<sup>3</sup> ナス型フラスコ中、アルゴン気流下でガスバーナーを使用し弱火で約 20 分間反応させた。生成したテトラメチルジホスファンを 10 分間還流した後、火を強め蒸留した。収量は 2.50g、収率は 83.3%であった。次に、ドライアイス-メタノール浴中で、金属ナトリウム 0.938g(40.8mmol)を含む液体アンモニア溶液に、先に蒸留したテトラメチルジホスファンの THF 溶液(10mL)をゆっくり滴下した。2 時間攪拌した後、ビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩 2.99g(16.7mmol)を 5 分おきに 4 回に分けて加え、無色の溶液を得た。液体アンモニアを蒸発除去し、残った THF 溶液に 30mL の水を加え、100mL(20mLx

5)のジエチルエーテルで生成物を抽出した。この抽出液を減圧下で溶媒留去し、無色の液体を得た。粗収量 3.20g(16.6mmol)、粗収率 99.4%であった。以下の錯体合成では、この粗生成物を精製せずに用いた。

#### 2-2-6.[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 錯体

塩化鉄四水和物(1.65g,83.2mmol)を含むメタノール溶液に、PNP 配位子(3,20g,16.6mmol)をゆっくり滴下し、赤色の溶液を得た。これを約 10cm<sup>3</sup>に濃縮し、過剰の NaPF<sub>6</sub>を加えて、燈色の沈澱を得た。沈澱物をろ過し、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄した後、アセトニトリル/ジエチルエーテル混合溶媒で再結晶した。収量は 0.847g、収率は 13.9%であった。

[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 0.5CH<sub>3</sub>CN の元素分析：実測値%(計算値%)C,27.13(27.30);H,5.82(5.70);N,4.65(4.58)。

### 2-3.測定

#### 2-3-1.X 線結晶構造解析

[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 錯体と[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体の結晶構造解析はリガク製自動四軸型 X 線回折計 AFC-5R を用いて行った。単結晶の反射データは Mo K<sub>α</sub> 線(λ = 0.71073 Å)を用いて測定した。吸収補正には経験則[93]を適用した。結晶構造は、SIR92 プログラム[94]または SHELXL97 プログラム[95]を用いた直接法により解析し、SHELXL97 プログラムを用いて精密化した。水素原子以外の全原子には非等方性温度因子で精密化し、水素原子についてはライディングモデルを適用した。すべての計算は、TeXsan software package[96]を用いて行った。

#### 2-3-2.紫外可視近赤外吸収スペクトル

日本分光社製 V-570 紫外可視近赤外分光光度計を用いて、[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 錯体、[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体のアセトニトリル中での紫外可視近赤外吸収スペクトルを測定した。測定温度は 25℃とした。

#### 2-3-3.拡散反射スペクトル

日立製自記分光光度計 U-3400 UV-Vis-NIR を用いて[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 錯体、[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体の拡散反射スペクトルを測定した。

#### 2-3-4.電気化学測定

Bioanalytical system(BAS)社製 BAS-100B/W 電気化学測定装置を用いて、 $[\text{Fe}(\text{PNP})_2](\text{PF}_6)_2$  錯体と  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  錯体について、アセトニトリル中でのサイクリックボルタモグラムの測定を行った。作用電極として 3mmφグラッシーカーボン電極(BAS)、対電極として Pt 線電極、参照電極として Ag/AgNO<sub>3</sub> 電極(0.01molkg<sup>-1</sup> 硝酸銀、0.1molkg<sup>-1</sup>TBAPF<sub>6</sub> アセトニトリル溶液)を用いた。測定はアルゴン雰囲気下で実行した。また、指示電解質として TBAPF<sub>6</sub>を用いて、イオン強度を 0.1molkg<sup>-1</sup>とした。

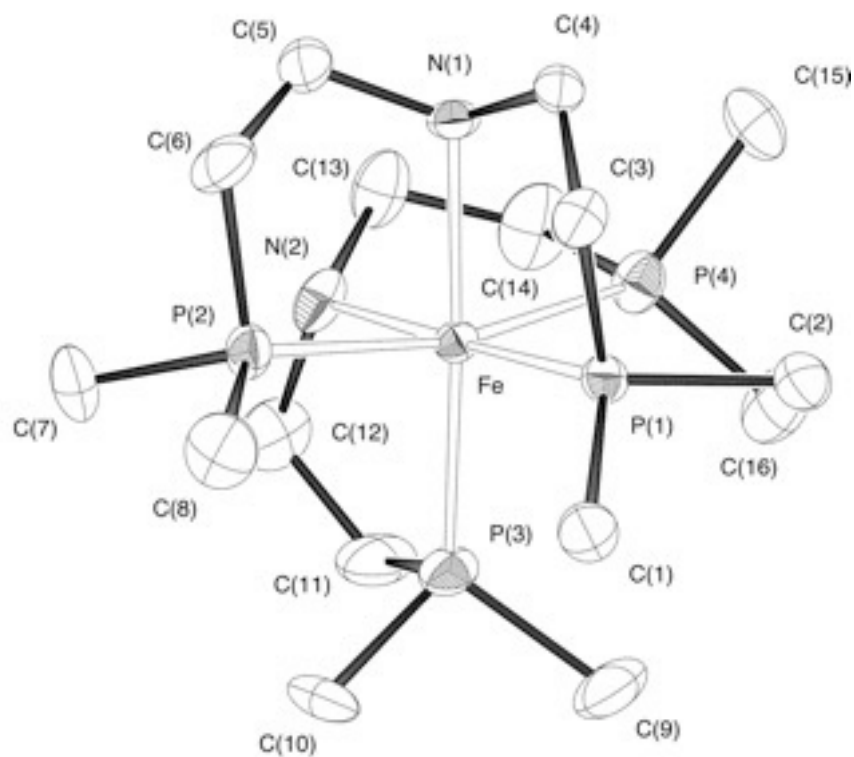
### 3.結果

#### 3-1.X 線結晶構造解析

[Fe(PNP)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> 錯体と[Fe(PpyP)<sub>2</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 錯体のカチオン部分の結晶構造を図 3-1 に、結晶学的パラメータを表 3-1 に示す。また、得られた主な結晶学的パラメータを表 3-2 に示す。

図 3-1.X 線結晶構造解析によって得られた (a)[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体、  
(b)[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の結晶中における構造

(a)



(b)

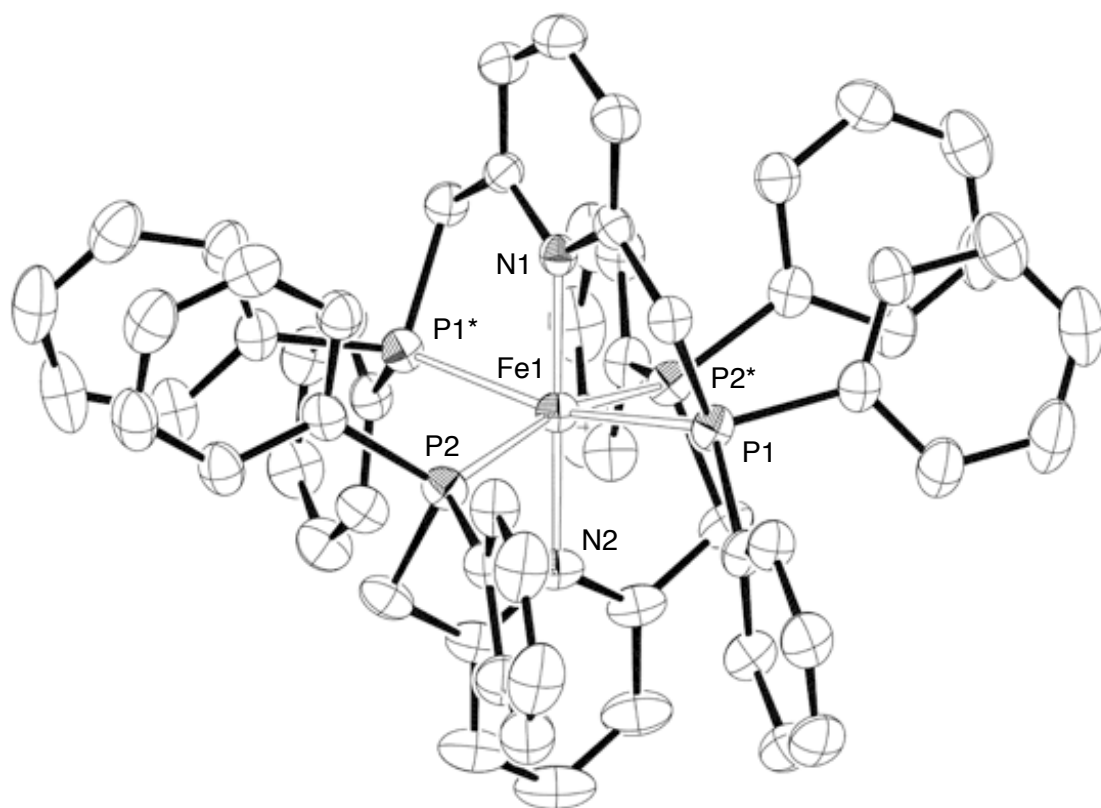




表 3-1. [Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体および[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の結晶学的データ

Complex	[Fe(PNP) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> •CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	[Fe(PpyP) <sub>2</sub> ](CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Chemical formula	C <sub>17</sub> H <sub>45</sub> F <sub>12</sub> FeN <sub>3</sub> O <sub>2</sub> P <sub>6</sub>	C <sub>64</sub> H <sub>54</sub> F <sub>6</sub> FeN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	793.23	1304.94
Color and shape of crystal	orange, block	red, plate
Size of specimen (mm)	0.30 × 0.20 × 0.20	0.30 × 0.25 × 0.10
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	C2/c
a / Å	12.800(3)	13.584(3)
b / Å	14.030(2)	17.913(6)
c / Å	18.112(3)	24.545(5)
α / °	90	90
β / °	90	99.655(17)
γ / °	90	90
U / Å <sup>3</sup>	3252.5(10)	5888(3)
Z	4	4
D <sub>calc</sub> / Mg m <sup>-3</sup>	1.620	1.472
F(000)	1632	2688
μ(Mo K <sub>α</sub> ) / mm <sup>-1</sup>	0.850	0.510
Transmission factors	0.975—1.000	0.934—1.000
R <sub>int</sub>	0.021	0.037
2θ <sub>max</sub> / °	60	55
No. of independent reflections	5188	6771
No. of parameters	370	386
R1 (F <sup>2</sup> : F <sub>o</sub> <sup>2</sup> > 2σ(F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ))	0.062	0.060
wR2 (F <sup>2</sup> : all data)	0.208	0.209

表 3-2.  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+}$ 錯体および $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$ 錯体の主な構造パラメータ

$[\text{Fe}(\text{PNP})_2](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{CH}_3\text{NO}_2$			
Fe–P(1)	2.195(3)	Fe–P(2)	2.300(3)
Fe–P(3)	2.196(3)	Fe–P(4)	2.306(3)
Fe–N(1)	2.139(8)	Fe–N(2)	2.142(7)
P(1)–Fe–P(2)	94.09(11)	P(1)–Fe–P(3)	94.85(11)
P(1)–Fe–P(4)	95.35(11)	P(2)–Fe–P(3)	95.25(12)
P(2)–Fe–P(4)	166.14(11)	P(3)–Fe–P(4)	94.04(12)
P(1)–Fe–N(1)	85.7(2)	P(1)–Fe–N(2)	177.4(3)
P(2)–Fe–N(1)	81.8(2)	P(2)–Fe–N(2)	88.3(2)
P(3)–Fe–N(1)	177.0(2)	P(3)–Fe–N(2)	86.0(3)
P(4)–Fe–N(1)	88.8(2)	P(4)–Fe–N(2)	82.1(3)
N(1)–Fe–N(2)	93.5(3)		
$[\text{Fe}(\text{PpyP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$			
Fe1–P1	2.310(1)	Fe1–P2	2.333(1)
Fe1–N1	2.001(5)	Fe1–N2	2.001(5)
P1–Fe1–P2	90.79(4)	P1–Fe1–P1*	165.45(7)
P1–Fe1–P2*	91.10(4)	P2–Fe1–P2*	165.03(7)
P1–Fe1–N1	82.73(3)	P1–Fe1–N2	97.27(3)
P2–Fe1–N1	97.49(4)	P2–Fe1–N2	82.51(4)

### 3-2.紫外可視近赤外吸収スペクトル・

[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体および[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の紫外可視近赤外吸収スペクトルをそれぞれ図 3-2(A)および図 3-3(A)に示す。

[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の吸収スペクトルには 21500cm<sup>-1</sup>(465nm) および 28300cm<sup>-1</sup>(353nm)に極大吸収帯が観測された。また、[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の吸収スペクトルでは、18000cm<sup>-1</sup>(555nm)、24600cm<sup>-1</sup>(407nm) および 27000cm<sup>-1</sup>(370nm)に極大吸収帯が観測された。観測された 3 つの吸収帯は[Fe(PpyP)]<sup>2+</sup>錯体の対称性が低いため、[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体と比較してモル吸光係数が大きかった。後者の 2 つの吸収帯は、それより短波長側の CT 吸収による強度盗み現象によりさらにモル吸光係数が大きくなっていた[97]。

### 3-3.拡散反射スペクトル

[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体および[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の拡散反射スペクトルをそれぞれ図 3-2(B)および図 3-3(B)に示す。観測された拡散反射スペクトルの吸収帯は、どちらの錯体についても溶液中の吸収スペクトルとほぼ同じ傾向のスペクトルを示した。そのため、これらの錯体は溶液中でも固体状態と同一の配位構造を保っていると結論した。

図 3-2.(A)アセトニトリル中における[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の吸収スペクトル(B)[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の拡散反射スペクトル

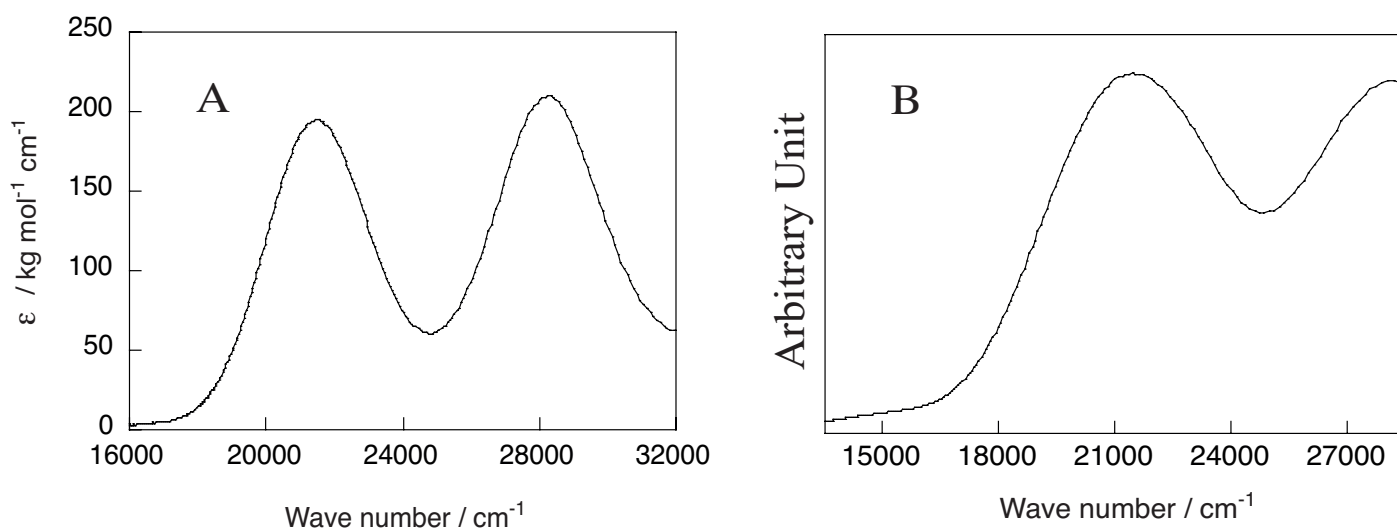
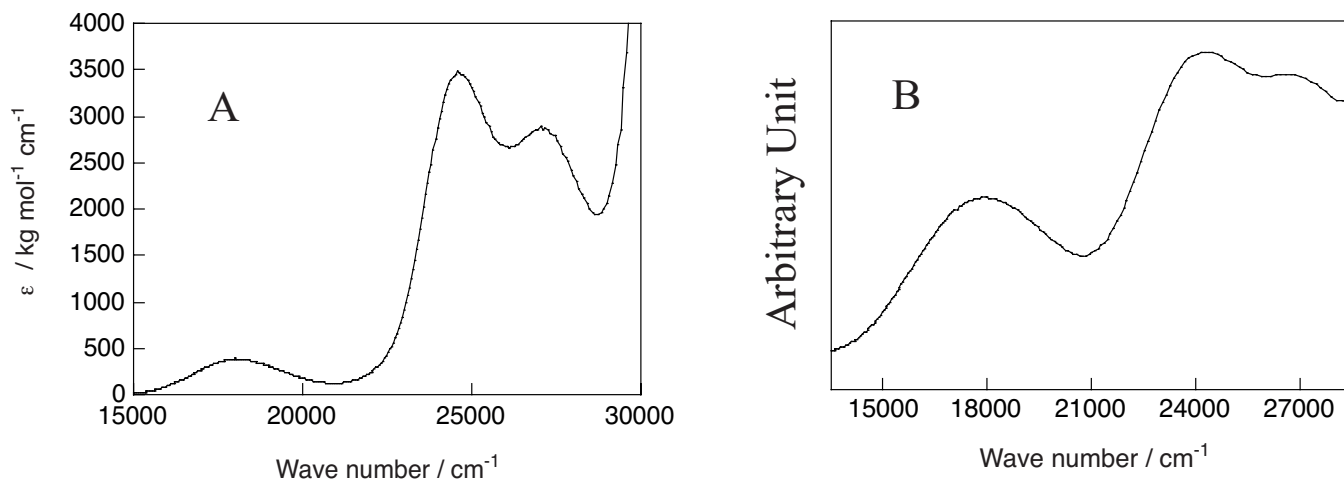


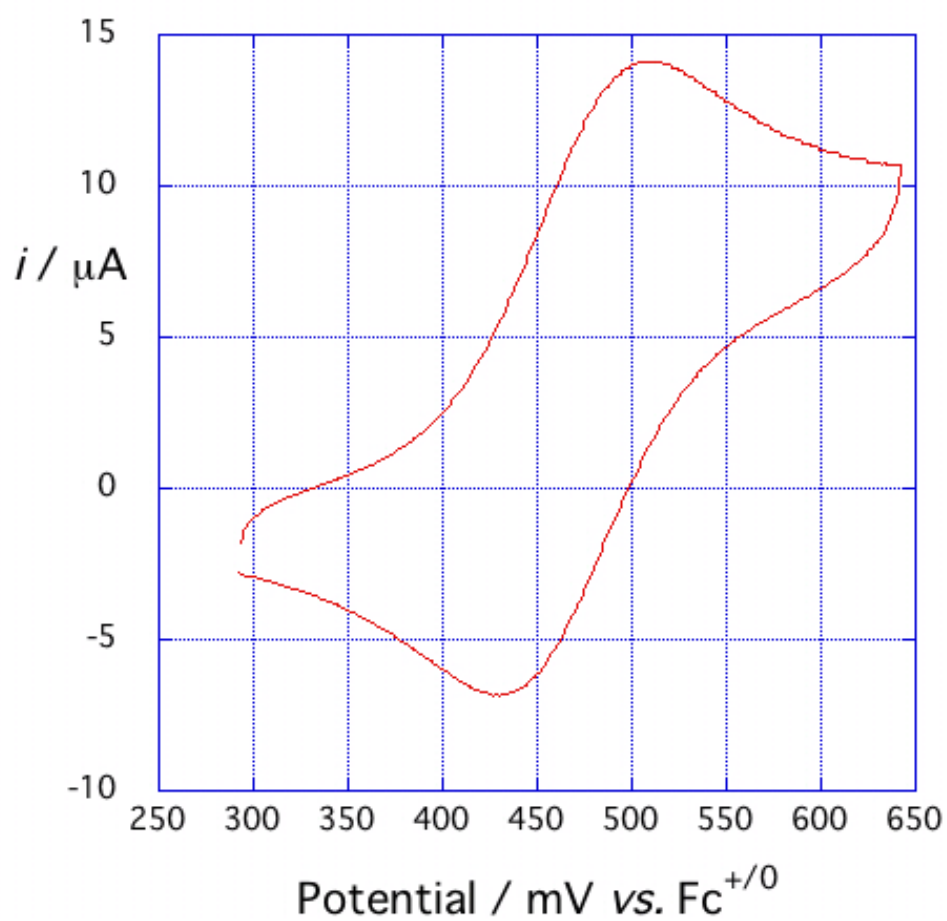
図 3-3. (A)アセトニトリル中における $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$ 錯体の吸収スペクトル  
(B) $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$ 錯体の拡散反射スペクトル



#### 3-4.電気化学測定

$[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+}$ 錯体および $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$ 錯体のサイクリックボルタモグラムをそれぞれ図 3-4、3-5 に示す。測定結果では、同じ種類の溶媒中で測定した ferricinium/ferrocene 錯体対( $\text{Fc}^{+/0}$ )の酸化還元電位( $E^0$ )を 0V とした。観測されたサイクリックボルタモグラムはいずれの錯体に対しても擬可逆的であり、 $[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{3+/2+}$ 錯体対、 $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{3+/2+}$ 錯体対の酸化還元電位はそれぞれ 470mV、868mV(vs. $\text{Fc}^{+/0}$ )であった。

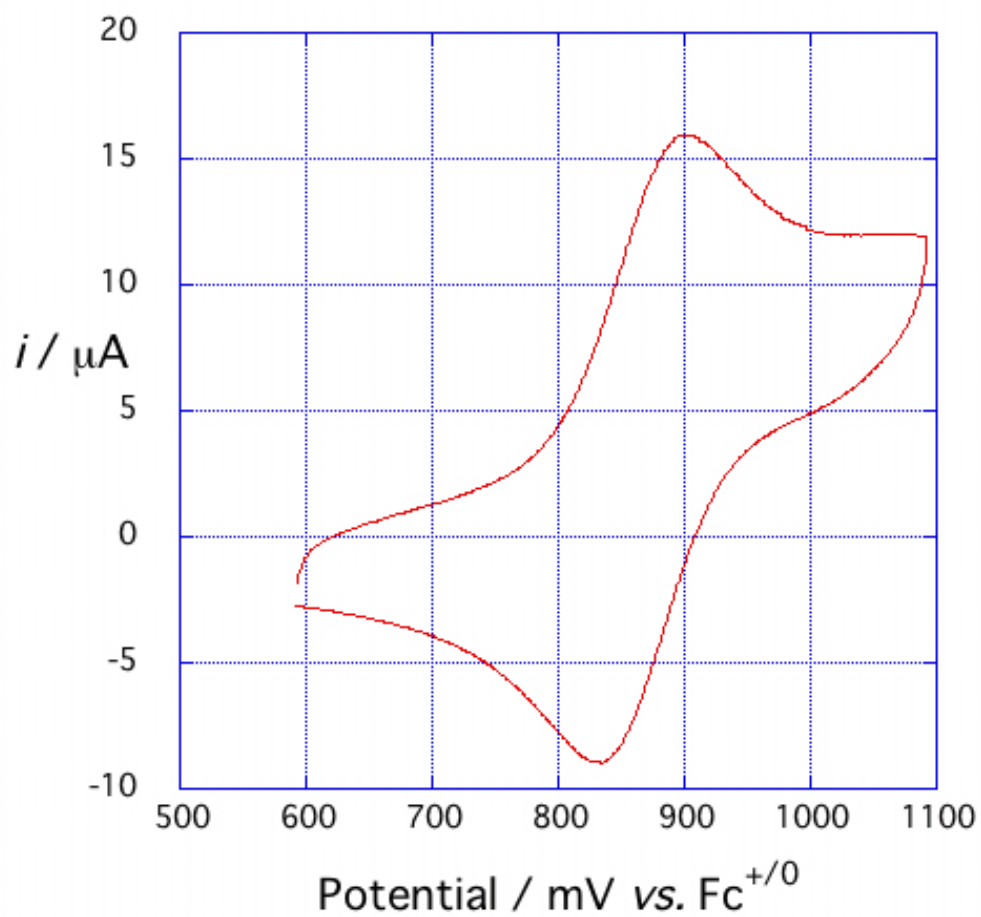
図 3-4. アセトニトリル中における  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2](\text{PF}_6)_2$  錯体のサイクリックボルタモグラム



$[\text{Fe}(\text{PNP})_2](\text{PF}_6)_2 = 1.0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,  $I = 0.12 \text{ mol kg}^{-1}(\text{TBAPF}_6)$ ,  $T = 298 \text{ K}$

掃引速度 =  $100 \text{ mV s}^{-1}$

図 3-5. アセトニトリル中における $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_4)_2$  錯体のサイクリックボルタモグラム



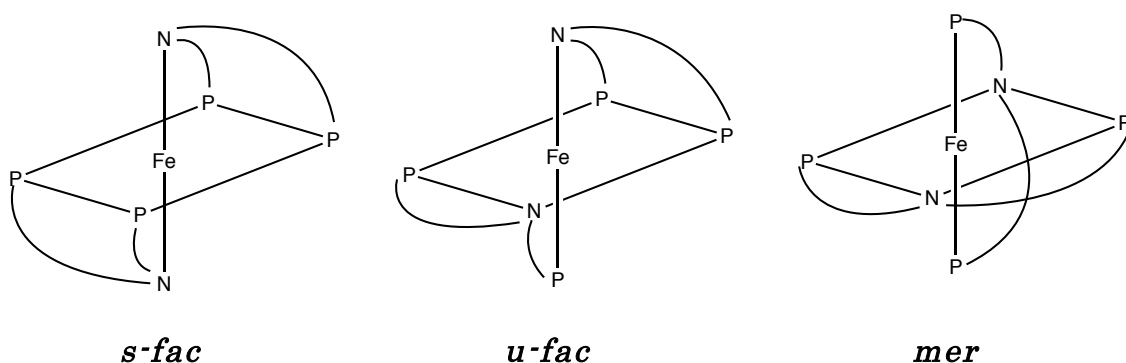
$[\text{Fe}(\text{PpyP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_4)_2 = 0.98 \text{ mmol kg}^{-1}$ ,  $I = 0.12 \text{ mol kg}^{-1} (\text{TBAPF}_6)$ ,  $T = 298 \text{ K}$   
 掃引速度 =  $100 \text{ mV s}^{-1}$

## 4. 考察

### 4-1.X 線結晶構造解析

[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体には二種類のリン配位原子が存在し、一つは窒素原子の *trans* 位に位置するもの、もう一つはリン原子の *trans* 位に位置するものである。後者の Fe-P 結合は前者に比べて約 0.1Å 長く、これはリン原子のトランス影響によるものと考えられる。この錯体には *s-fac* 型、*u-fac* 型、*mer* 型の 3 つの幾何異性体が考えられる(図 4-1)が、リン原子同士が互いにトランス位を占めるリン原子のトランス影響のために、*s-fac* 型、*mer* 型は *u-fac* 型に比べて熱力学的に不安定であると考えられる。実際に、得られた錯体の結晶構造は *u-fac* 型であり、理論と一致している。また、-PMe<sub>2</sub> 基による N 配位原子へのトランス影響が、観測されており、この錯体の Fe(II)-N 結合長は、[Fe(tacn)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> 錯体 (tacn=1,4,7-triazacyclononane) 中における Fe(II)-N 結合長 (2.02(1)-2.04(1)Å)[98] よりもおおよそ 0.1Å 長かった。

図 4-1.[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体の幾何異性体



PpyP 配位子は sp<sup>2</sup>-窒素原子及び sp<sup>2</sup>-炭素原子からなる剛直なピリジン環に 2 つのリン配位サイトが結合してできているので、[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体は、*mer* 型に配位子した構造のみが得られた。その結果として、4 つのリン配位原子はすべてお互いにトランス位に位置するので、錯体中のすべての Fe(II)-P 結合は [Fe(PNP)]<sup>2+</sup>錯体中における Fe(II)-P(2)結合や Fe(II)-P(4)結合と同様に結合長が伸長していた。また、Fe(II)-N 結合長は、[Fe(2,2'-bipyridine)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>錯体中の Fe(II)-N 結合長 (1.953(3)-1.972(3)Å)[99] よりもわずかに伸びていた。これはおそらくエカトリアル平面内における 4 つのリン配原子間の相互トランス影響と

-PPh<sub>2</sub> 基の大きな立体障害によるものであると考えられる。

これらの 4 つのリン原子は同一平面からずれた位置に存在し、この錯体が  $D_{2d}$  対称であることが分かった。

#### 4-2. 紫外可視近赤外吸収スペクトル

$[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+}$  錯体は  $O_h$  構造に近い対称性を有しており、リンおよび窒素配位原子が全てシス配置であるので、均等配位子場の原理が適用でき、同一配位子が 6 配位した正八面体型構造の金属錯体と同じ構造のスペクトル項が現れる。この錯体は、 $d^6$  電子を持つため、high-spin 状態なら  ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$  の吸収帯のみが、low-spin 状態なら  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  および  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  の二つの吸収帯が観測されるはずである。図 3-2(A)に示した  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+}$  錯体の電子吸収スペクトルにおいて、 $21500\text{cm}^{-1}(465\text{nm})$  および  $28300\text{cm}^{-1}(353\text{nm})$  に二つの  $d-d$  吸収帯が観測されたことから、この錯体は low-spin 状態であり、それぞれの吸収帯は  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$  および  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$  に対応している。これらの吸収帯のエネルギーは配置間相互作用を無視すると、配位子場パラメータ  $10Dq$  と Racah の電子間反発パラメータ  $B$  および  $C$  を用いて次の式(4-1)および(4-2)で表される[97,100]。これらの式に従って配位子場パラメータ  $10Dq$  と Racah の  $B$  パラメータを見積もった。ここで、 $C=4B$  と仮定した。

$$E({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}) = 10Dq - C \quad (4-1)$$

$$E({}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}) = 10Dq + 16B - C \quad (4-2)$$

得られた配位子場パラメータ  $10Dq$  と Racah の  $B$  パラメータを表 4-1 に示した。

$\text{FeP}_6$  錯体である  $[\text{Fe}(\text{mmtP})_2]^{2+}$  ( $\text{mmtP}=1,1,1\text{-tris(dimethylphosphinomethyl)ethane}$ ) と  $\text{FeN}_6$  錯体である  $[\text{Fe}(\text{tacn})_2]^{2+}$  ( $\text{tacn}=1,4,7\text{-triazacyclononane}$ ) の値も同様に表 4-1 に示した。



表 4-1.種々の Fe(II)錯体における配位子場および電子間反発パラメータ

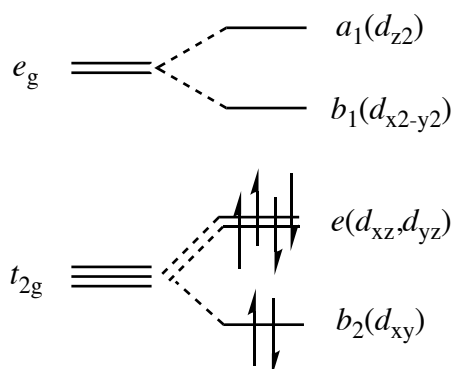
Complex	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} / \text{cm}^{-1}$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} / \text{cm}^{-1}$	$10Dq / \text{cm}^{-1}$	$B / \text{cm}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{mmp})_2]^{2+ \text{ a}}$	$2.33 \times 10^4$	$2.82 \times 10^4$	$2.45 \times 10^4$	306
$[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+ \text{ b}}$	$2.15 \times 10^4$	$2.83 \times 10^4$	$2.32 \times 10^4$	425
$[\text{Fe}(\text{tacn})_2]^{2+ \text{ c}}$	$1.66 \times 10^4$	$2.59 \times 10^4$	$1.89 \times 10^4$	581
$[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+ \text{ b}}$	$1.80 \times 10^4 ({}^1A_1 \rightarrow {}^1E)$	$2.70 \times 10^4 ({}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2 + {}^1E)$	$2.19 \times 10^4$	425

<sup>a)</sup>Measured in acetonitrile[101]   <sup>b)</sup>Measured in acetonitrile   <sup>c)</sup>Measured in H<sub>2</sub>O[102]

この結果から、 $[\text{Fe}(\text{P}_n\text{N}_{6-n})]^{2+}$  錯体 ( $n=0,2,6$ ) において、電子間反発は  $\text{FeP}_6 < \text{FeP}_2\text{N}_4 < \text{FeN}_6$  の順に大きく、配位子場の強度は  $\text{FeP}_6 > \text{FeP}_2\text{N}_4 > \text{FeN}_6$  の順に小さくなることが分かった。この結果から、Fe(II)-P 結合は Fe(II)-N 結合に比べ、共有結合性が強いと結論した。

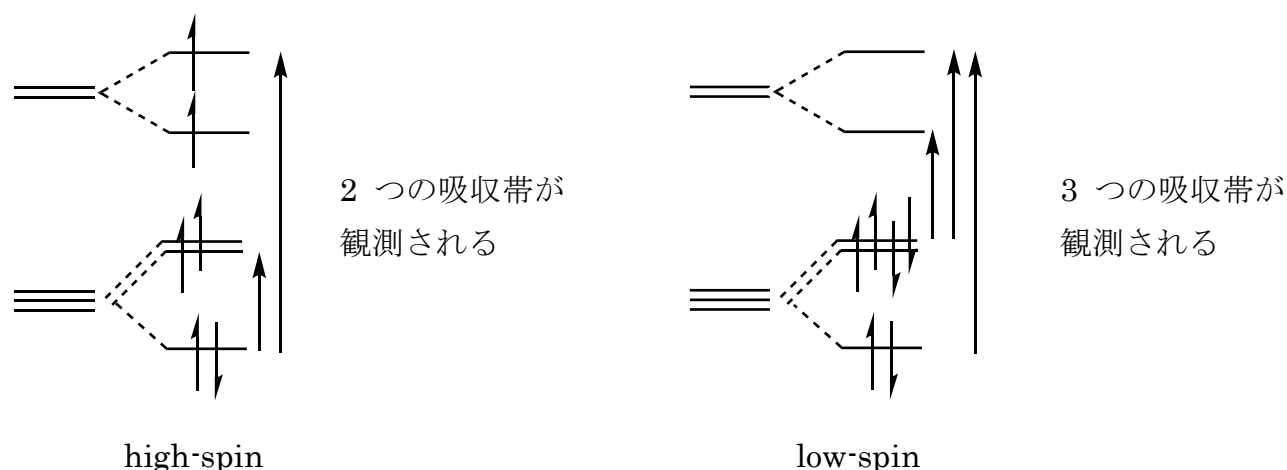
図 3-3(A) の  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$  錯体の電子吸収スペクトルにおいて、 $18000\text{cm}^{-1}(555\text{nm})$ 、 $24600\text{cm}^{-1}(407\text{nm})$  および  $27000\text{cm}^{-1}(370\text{nm})$  に d-d 吸収帯が観測された。構造解析の結果からこの錯体の構造は  $O_h$  対称から pseudo- $C_4$  軸 ( $C_2$  軸) に沿って変形した  $D_{2d}$  であることが分かっている(4-1 節参照)。このとき、 $O_h$  の構造における  $e_g$  軌道のエネルギー準位は  $a_1(d_{z^2})$  と  $b_1(d_{x^2-y^2})$  に、 $t_{2g}$  軌道は  $e(d_{xz}, d_{yz})$  と  $b_2(d_{xy})$  に分裂する(図 4-2)。

図 4-2.  $D_{2d}$  対称における d 軌道分裂



この錯体は  $d^6$  電子配置であるので、スペクトル項を用いて表すと low-spin 状態の  $O_h$  型錯体の  $T_{1g}$  状態と  $T_{2g}$  状態はそれぞれ  $E$  と  $A_2$ 、 $E$  と  $B_2$  に分裂する。後者の分裂の高エネルギーの項はほぼ観測されない[97]ので、low-spin 状態の場合は、 $^1A_1 \rightarrow ^1E$ 、 $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ 、 $^1A_1 \rightarrow ^1T_{2g}(^1B_2+^1E)$  の遷移に帰属される 3 つの吸収帯が観測されると考えられる(図 4-3)。

図 4-3.high-spin、low-spin 状態における吸収帯数の違い



実際に測定により観測された吸収帯は 3 つなので、この錯体は low-spin 状態であることが分かった。18000 $\text{cm}^{-1}$ (555nm)の吸収帯は  $^1A_1 \rightarrow ^1E$  の遷移に、24600 $\text{cm}^{-1}$ (407nm)の吸収帯は  $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$  の遷移に、27000 $\text{cm}^{-1}$ (370nm)の吸収帯は  $^1A_1 \rightarrow ^1T_{2g}(^1B_2+^1E)$  の遷移に帰属した。前者の 2 つの吸収帯(18000 $\text{cm}^{-1}$ (555nm)および 24600 $\text{cm}^{-1}$ (407nm))のエネルギーはそれぞれ式(4-3)と式(4-4)によってあらわすことができる。ここで、 $10Dq_{xy}$  は  $xy$  平面上の配位子による配位子場への寄与である。

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E) = 10Dq_{xy} - 35Dt/4 - C \quad (4-3)$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1A_2) = 10Dq_{xy} - C \quad (4-4)$$

よって、これらの式より、 $Dt = 754\text{cm}^{-1}$  となった。また、この錯体の  $^1T_{2g}(=^1B_2+^1E)$  のエネルギー準位( $O_h$  対称の錯体の  $T_{2g}$  準位と一致する)は、 $C_4$  軸に沿って錯体に変形してもほとんど変化しないので、 $Ds = 5Dt/24$  と推定できる。また、後者の吸収帯(27000 $\text{cm}^{-1}$ (370nm))のエネルギーは式(4-5)と式(4-6)で表さ

れる。

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1B_2) = 10Dq_{xy} - 4Ds - 5Dt + 16B \cdot C \quad (4-5)$$

$$E(^1A_1 \rightarrow ^1E) = 10Dq_{xy} - 2Ds - 25Dt/4 + 16B \cdot C \quad (4-6)$$

$C=4B[97,100]$  としてこれらの式を解くことで、 $B=425\text{cm}^{-1}$  と  $10Dq_{xy}=26300\text{cm}^{-1}$  が得られた。これらの計算結果および式(4-7)と式(4-8)を用いて、この錯体に対する  $10Dq$  の平均値  $10Dq_{av}$  を計算すると、 $10Dq_{av}=21900\text{cm}^{-1}$  となった。ただし、 $10Dq_z$  は  $z$  軸上の配位子による配位子場への寄与である ( $10Dq_z=13100\text{cm}^{-1}$ )。

$$Dq_{xy} - Dq_z \sim 7Dt/4 \quad (4-7)$$

$$10Dq_{av} = (20Dq_{xy} + 10Dq_z)/3 \quad (4-8)$$

得られた配位子場パラメータ  $10Dq$  と Racah の  $B$  パラメータは、表 4-1 に示した。

以上より、アミンと  $\text{-PMe}_2$  配位サイトが結合した配位子である PNP 配位子を有する  $[\text{Fe}(\text{PNP})]^{2+}$  錯体の配位子場分裂  $10Dq$  は PpyP 配位子を持つ  $\text{Fe(II)}$  錯体の配位子場 ( $10Dq=21900\text{cm}^{-1}$ ) よりも大きい  $23200\text{cm}^{-1}$  となった。

錯体の中心金属の占有  $d\pi$  軌道 ( $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}$ ) から配位子の空軌道への  $\pi$  逆供与による  $d\pi$  軌道の安定化の効果は、 $\text{-PMe}_2$  と  $\text{-NH}$  よりも  $\text{-PPh}_2$  と  $\text{-2,6-disubstituted pyridine}$  の方がより大きいと予想される。また、 $\pi$  逆供与の効果は  $d\pi$  軌道が全て占有される  $d^6 \text{ low-spin}$  型錯体に対して最大となると考えられる。

しかし、 $d^6 \text{ Fe(II)}$  イオンを中心金属としてアミンと  $\text{-PMe}_2$  配位サイトが結合した配位子である PNP 配位子を有する  $[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{2+}$  錯体 ( $\text{Fe(II)}$ ) は  $d^6$  電子配置の配位子場分裂 ( $10Dq=23200\text{cm}^{-1}$ ) は PpyP 配位子を有する  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$  錯体の配位子場分裂 ( $10Dq=21900\text{cm}^{-1}$ ) よりも大きかった。一方で、Racah の  $B$  パラメータは、PNP 錯体と PpyP 錯体のいずれの錯体に対しても  $425\text{cm}^{-1}$  であった。したがって、PpyP 配位子のピリジン部位は  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$  錯体中においては  $\pi$ -アクセプターとしては機能しておらず、PNP と PpyP による配位子場分裂 ( $10Dq$ ) の違いは、N 配位原子の塩基性 ( $\sigma$ -供与性) の違いを反映していると考えられる。また、これらの錯体の小さい  $B$  パラメータはリン配位原子への  $\pi$  逆供与に

よるものであると考えられる。

$pK_a$  の値から判断すると明らかに小さい $\sigma$ -供与性を持つ-PPh<sub>2</sub> 配位サイトが PpyP 配位子のピリジン部位と 1,4,7-triazacyclononane(tacn)のアミン部位よりも大きな配位子場分裂を与える (methyldiphenylphosphane、2,6-dimethylpyridine、dimethylamine の共役酸の  $pK_a$  はそれぞれ 4.57、6.72、11.0 である[103])。このことから、Pacchioni と Bagus によって提案された[72]ように、 $pK_a$  がリン配位原子の配位能を説明する良い指標ではないことがわかった。

金属-配位原子間の相互作用を半定量的に説明するより合理的な方法は、配位結合の形成に関わる軌道の相対的なエネルギー準位に基づくものである(なぜなら、MO 理論によると共有結合のエネルギーは 2 つの相互作用する軌道間のエネルギーギャップに依存するため)。配位原子の  $n$ -軌道と中心金属の  $d$  軌道のエネルギー準位は、Thomas-Fermi-Dirac ポテンシャル(図 4-4)[104]に基づいて計算されたそれぞれの原子軌道のエネルギーとほぼ一致する。というのも、 $n$ -電子は配位原子の HOMO に存在し、また金属の  $d$  電子のエネルギー準位は金属の価数の違いによってほとんど変化しないためである。XANES 測定から価電子の除去による  $d$  軌道のエネルギー変化は 1eV 以下であるということが知られているので、内殻  $d$  軌道の電子のエネルギー準位が外殻電子の除去によって影響されないと仮定できる。

図 4-4 によると、Pd(0)の  $4d$  軌道のエネルギーは P の  $3p$  軌道のエネルギーと近いことがわかる。Pacchioni と Bagus[72]は、Pd(0)-PR<sub>3</sub> 結合は push-pull 相互作用の結果として安定化されると結論した。このことは Pd(0)の  $4d$  軌道のエネルギー準位が PR<sub>3</sub>の  $3p$  軌道と $\sigma$ -反結合性軌道のエネルギー準位に近いという事実によって実証されている( $\sigma$ -反結合性軌道のエネルギー準位は、リンの  $3d$  軌道よりもわずかに低い)。Fe(II)の  $3d$  軌道のエネルギー準位も同様に P の  $3p$  軌道の準位と近いので、全体の Fe(II)-P 結合に対する $\pi$ 逆供与の寄与も十分大きいと予想できる。それゆえ、[Fe(PNP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体中における Fe(II)-P 結合は、Pd(0)-P 結合の場合と同様に push-pull 型の相互作用によって安定化されていると考えられる。一方で、[Fe(PpyP)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>錯体中の Fe(II)-P 結合距離は、2.310 Å および 2.333 Å であり、P 原子の相互トランス影響によって大きく伸長している。このような結合の伸長によって Fe(II)と PpyP 配位子間の $\sigma$ および $\pi$ 型の相互作用の両者が小さくなり、その結果 PNP 錯体よりも配位子場分裂が小さくなった

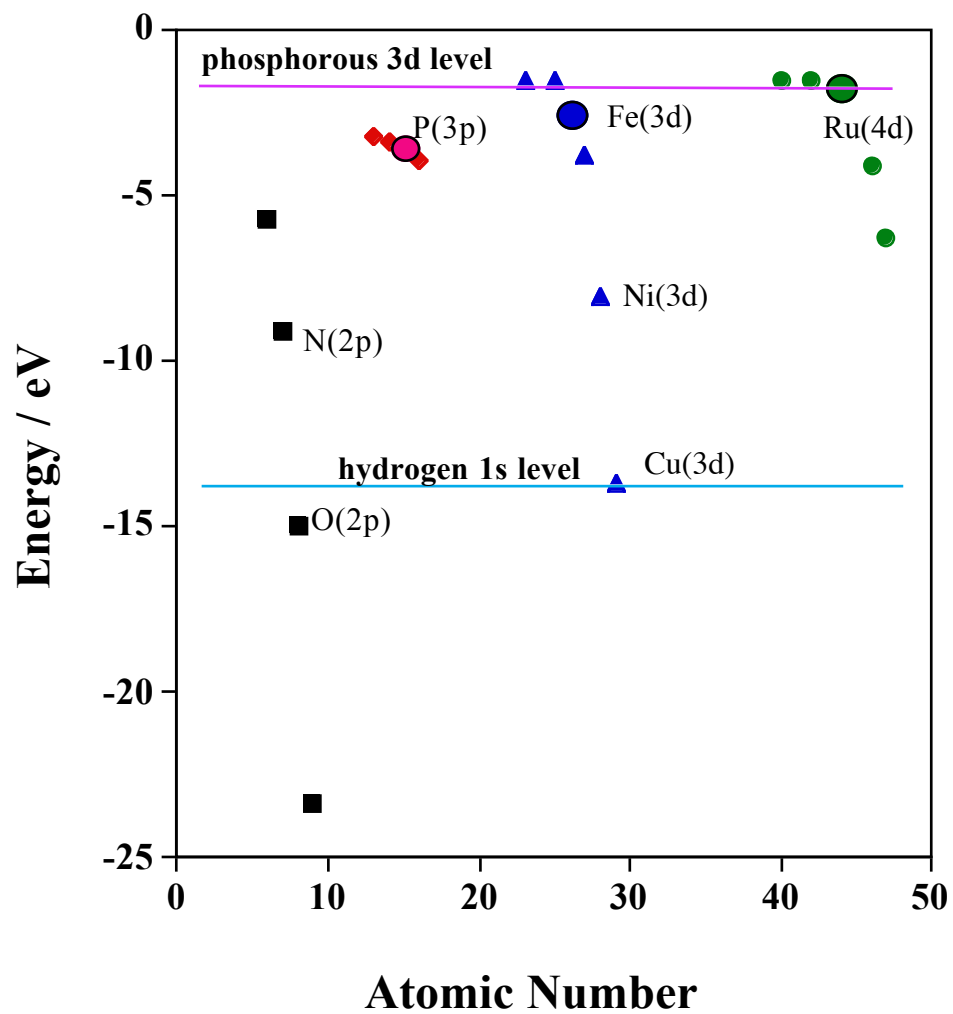
と考えられる。

図 4-4 より N 配位サイトにおける非共有電子対(2p 軌道)のエネルギー準位は Fe(II)の 3d 準位よりも非常に低いので、Fe(II)-N 間の相互作用は本質的にイオン性である。アミンの配位サイトはピリジン配位サイトと比較してより塩基性が大きく、また Fe(II)-N 結合は本質的にイオン性であるので、N 配位原子による配位子場は PpyP 配位子によるものよりも PNP 配位子によるものの方がより大きいと考えられる。すなわち、イオン性の Fe(II)-N 配位結合の強さは配位サイトの塩基性の違いによって決まると考えられる。一方で、PpyP 錯体における配位子場は、錯体中の Fe-P 結合距離が相互トランス影響によって大きく伸長しているけれども、それほど小さくはならなかった。このことは、P 原子上の広がった 3p 軌道と  $\sigma$ -反結合性軌道によって Fe(II)-P 結合の  $\sigma$  および  $\pi$  型の相互作用が大きくなったためであると考えられる。

#### 4-3.電気化学測定

電気化学測定の結果、 $[\text{Fe}(\text{PNP})_2]^{3+/2+}$  錯体対、 $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{3+/2+}$  錯体対の酸化還元電位はそれぞれ 470mV、868mV(vs.  $\text{Fc}^{+/0}$ ) となり、後者において非常に高い電位を示した。これには二つの理由が考えられる。(1) 中心金属の正電荷が増加すると、金属と配位子間の結合は短くなり配位子同士が近付くことになるが、PpyP 配位子のかさ高いフェニル基の立体障害により、酸化状態は不安定化する。(2)  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{2+}$  錯体は  $d^6$  であるが、この錯体は low-spin であるから、すべての d 電子は  $d\pi$  軌道( $d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$ ) に存在しており、PpyP 配位子のリン原子との共有結合に関与している。したがって、酸化状態では  $d\pi$  軌道の d 電子が減ることによって配位子との共有結合性が弱くなり、不安定化する。これらの理由から  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2]^{3+/2+}$  錯体対間の安定性に大きな差が生じ、非常に高い酸化還元電位が観測されたと考えられる。

図 4-4. 各原子における Thomas-Fermi-Dirac ポテンシャル図



## 5.まとめ

本研究では、 $P_2N_1$  三座配位子、bis(dimethylphosphinoethyl)amine(PNP)と 2,6-bis(diphenylphosphinomethyl)pyridine(PpyP)およびその Fe(II)錯体の合成に成功し、その結晶構造を明らかにした。アセトニトリル中におけるこれら 2 つの錯体の吸収スペクトルから錯体の配位場パラメータを決定し、電子間反発パラメータ  $B$  が Fe(II)-P 結合における共有結合性の push-pull 相互作用によって大きく減少していることを明らかにした。また、PNP 錯体の配位子場分裂は、PpyP 錯体のものよりも大きかった。

$[Fe(PpyP)_2]^{2+}$  錯体の Fe(II)-P 結合には大きな伸長が観測されたけれども、リン配位原子によって作られる配位子場分裂は大きかった。これらの結果から、遷移金属元素の  $3d$ 、 $4d$ 、 $5d$  軌道はリンの  $3p$  軌道および P-R 結合の  $\sigma$ -反結合性軌道とほぼ軌道のエネルギー準位が同一であるため、リン供与配位子はその酸化数にかかわらずほとんどの遷移金属原子・イオンと非常に安定な共有結合を形成すると結論した。

## 参考文献

- [1] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956).
- [2] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 966 (1960).
- [3] R. G. Wilkins, "Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes," 2nd ed., VCH, Weinheim (1991).
- [4] R. D. Cannon, "Electron Transfer Reactions," Butterworth, London (1980).
- [5] T. W. Newton, *J. Chem. Educ.*, **45**, 571 (1968).
- [6] H. Taube, H. Myers, and R. L. Rich, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4118 (1953).
- [7] H. Taube and H. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2103 (1954).
- [8] J. P. Candlin, J. Halpern and D. L. Trimm, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1019 (1964).
- [9] H. M. McConnell and H. E. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **25**, 307 (1956).
- [10] S. I. Weissman and C. S. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1072 (1956).
- [11] Y. A. Im. and D. H. Brush, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3357 (1961).
- [12] I. I. Creaser, R. Geue, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, M. R. Snow, and J. Springborg, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6016 (1982).
- [13] M. A. Ratner and R. D. Levine, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4898 (1980).
- [14] R. G. Linck, *Inorg. React. Methods*, **15**, 68 (1986).
- [15] P. Chen and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **35**, 5520 (1996).
- [16] S. V. Dzyuba and R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, **3**, 161 (2002).
- [17] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [18] T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- [19] P. J. Dyson, M. C. Grossel, N. Srinivasan, T. Vine, T. Welton, D. J. Williams, A. J. P. White, T. Zigras, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3465 (1997).
- [20] 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).
- [21] N. Sutin, *Progr. Inorg. Chem.*, **30**, 441 (1983).
- [22] (a) R. D. Cannon, "Electron Transfer Reactions," Butterworth London, (1980), (b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **43**, 679 (1965).



- [23] T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **29**, 5017 (1990)
- [24] H. D. Takagi, and T. W. Swaddle, *Chem. Phys. Lett.*, **248**, 207 (1996)
- [25] M. Weaver, *Chem. Rev.*, **92**, 463 (1992)
- [26] G. Grampp, and W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges.*, **95**, 904 (1991)
- [27] S. V. Rosokha, M. D. Newton, M. Head-Gordon, and J. K. Kochi, *Chem. Phys.*, **324**, 117 (2006)
- [28] W. R. Fawcett, and M. Opallo, *Angew. Chem.*, **33**, 2131 (1994)
- [29] A. Paul, and A. Samanta, *J. Phys. Chem., B* **111**, 1957 (2007)
- [30] A. Skrzypczak, and P. Neta, *J. Phys. Chem., A* **107**, 7800 (2003)
- [31] R. C. Vieira, and D. E. Falvey, *J. Phys. Chem., B* **111**, 5023 (2007)
- [32] B. Y. Mladenova, D. R. Kattnig, B. Sudy, P. Chotoc, and G. Grampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 14442 (2016)
- [33] C. L. Bentley, J. Li, A. M. Bond, and J. Zang, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16516 (2016)
- [34] K. Fujita, J. Kuwahara, N. Nakamura, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, G79 (2016)
- [35] E. Barrado, J. A. Rodriguez, P. Hernandez, and Y. Castrillejo, *J. Electroanal. Chem.*, **768**, 89 (2016)
- [36] W. R. Fawcett, A. Gaa'l, and D. Misicak, *J. Electroanal. Chem.*, **660**, 230 (2011)
- [37] I. I. Creaser, J. M. Harrowfield, A. J. Herlt, A. M. Sargeson, J. Springborg, R. J. Geue, and M. R. Snow, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3181 (1977)
- [38] 西原恵子, “イオン液体の科学：新世代液体への挑戦”, 丸善書店(2012)
- [39] K. Iijima, *Technical Reports, Faculty of Science, Osaka University*. **20**, 17 (2011)
- [40] A. Hauser, M. Mäder, W. T. Robinson, R. Murugesan, and and J. Ferguson, *Inorg. Chem.*, **26**, 1331 (1987)
- [41] 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.* **110**, 9674-9679 (2013)
- [42] H. D. Takagi, and T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **30**, 1858 (1991)

- [43] K. Aoki, T. Goshima, Y. Kozuka, Y. Kawamori, N. Ono, Y. Hisaeda, H. D. Takagi, and M. Inamo, *Dalton Trans.*, 119 (2009)
- [44] V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandorfi, and M. Maestri, *Topics Curr. Chem.*, **75**, 1 (1978)
- [45] D. J. Quimby, and F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5111 (1975)
- [46] T. G. Politis, and H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, **74**, 263 (1981)
- [47] I. Rips, J. Klafter, and J. Jortner, *J. Chem. Phys.*, **88**, 3246 (1988)
- [48] G. E. McManis, and M. J. Weaver, *J. Chem. Phys.*, **90**, 1720 (1989)
- [49] G. E. McManis, A. Gochev, R. M. Nielson, and M. J. Weaver, *J. Phys. Chem.*, **93**, 7733 (1989)
- [50] W. R. Faucett, and L. Blum, *Chem. Phys. Lett.*, **187**, 173 (1991)
- [51] K. Nakamura, and T. Shikata, *ChemPhysChem*, **11**, 285 (2010)
- [52] J. Hunger, A. Stoppa, S. Schrödle, G. Hefter, and R. Buchner, *ChemPhysChem*, **10**, 723 (2009)
- [53] J. Rodriguez, C. Kirmaier, and D. Holton, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 6500 (1989)
- [54] J. Fajer, D.C. Borg, A. Forman, and R. H. Folton, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3451 (1970)
- [55] (a) T. Sakuma, T. Ohta, T. Yagyu, H. D. Takagi, and M. Inamo, *Inorg. Chem. Commun.*, **38**, 108 (2013) (b) K. Aoki, T. Goshima, Y. Kozuka, Y. Kawamori, N. Ono, Y. Hisaeda, H. D. Takagi, and M. Inamo, *Dalton Trans.*, 119 (2009)
- [56] A. Harriman, *J. C. S. Faraday I*, **76**, 1978 (1980)
- [57] C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, and Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6535 (2000)
- [58] R. B. Jordan, “*Reaction Mechanisms of Inorganic and Organometallic Systems*.” Oxford Univ. Press, (1998)
- [59] H. Sumi, and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **84**, 4894 (1986)
- [60] H. Sumi, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3334 (1991)
- [61] P. Hanggi, and M. Borkovec, *Rev. Modern Phys.*, **62**, 251 (1990)
- [62] H. A. Kramers, *Physica*, **7**, 284 (1940)
- [63] T. W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, **29**, 5017 (1990)

- [64] K. Nakamura, and T. Shikata, *ChemPhysChem*, **11**, 285 (2010)
- [65] H. Hamaguchi, and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.*, **131**, 85 (2005)
- [66] A. J. Bard, and L. R. Falkner, “*Electrochemical Method.*” J. Wiley and Sons, Inc., New York (1980)
- [67] R. H. Crabtree, “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*,” 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (2001).
- [68] “*Modern Coordination Chemistry*,” ed. by G. J. Leigh and N. Winterton, The Royal Society of Chemistry, UK (2002).
- [69] J. P. Collman, L. S. Hegedus, and R. G. Finke, “*Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*,” 2nd ed., University Science, Mill Valley (1987).
- [70] D. F. Shriver and P. W. Atkins, “*Inorganic Chemistry*,” 3rd ed., Oxford University Press, Oxford (1999).
- [71] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1985**, 1310.
- [73] G. Pacchioni and P. S. Bagus, *Inorg. Chem.*, **31**, 4391 (1992).
- [73] C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977).
- [75] T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **31**, 1286 (1992).
- [76] M. G. Choi, D. White, and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **33**, 5591 (1994).
- [77] M. G. Choi and T. L. Brown, *Inorg. Chem.*, **32**, 5603 (1993).
- [78] D. White and N. J. Coville, *Adv. Organomet. Chem.*, **36**, 95 (1994).
- [79] J. T. de Sant, J. A. Mosbo, B. N. Storhoff, P. L. Bock, and R. E. Bloss, *Inorg. Chem.*, **19**, 3086 (1980).
- [80] L. Stahl and R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5673 (1987).
- [81] P. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 1 (1981).
- [82] N. J. Coville, M. S. Loonat, D. White, and L. Carlton, *Organometallics*, **11**, 1082 (1992).
- [83] G. M. Bodner, M. P. May, and L. E. McKinney, *Inorg. Chem.*, **19**, 1951 (1980).
- [84] T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte, and K. Seevogel, *J. Organomet. Chem.*, **272**, 29 (1984).
- [85] Md. M. Rahman, H.-Y. Liu, A. Prock, and W. P. Giering, *Organometallics*, **6**, 650 (1987).
- [86] Md. M. Rahman, H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, and W. P. Giering, *Organometallics*, **8**, 1 (1989).
- [87] H.-Y. Liu, K. Eriks, A. Prock, and W. P. Giering, *Organometallics*, **9**, 1758 (1990).
- [88] B. A. Lorschach, D. M. Bennett, A. Prock, and W. P. Giering, *Organometallics*, **14**, 869 (1995).
- [89] For example recently reported: (a) D. J. Darensbourg, P. Rainey, D. L. Larkins, and J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **39**, 473 (2000); (b) N. Mathew,

- B. R. Jagirdar, R. S. Gopalan, and G. U. Kulkarni, *Organometallics*, **19**, 4506 (2000); (c) J. H. Shin, B. M. Bridgewater, D. G. Churchill, and G. Parkin, *Inorg. Chem.*, **40**, 5626 (2001); (d) D. R. Palo and C. Erkey, *Organometallics*, **19**, 81(2000); (e) W.-D. Wang, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.*, **40**, 1323 (2001); (f) D. C. Smith, Jr., C. M. Haar, E. D. Stevens, S. P. Nolan, W. J. Marshall, and K. G. Moloy, *Organometallics*, **19**, 1427 (2000); (g) P. V. Bernhardt, C. Gallego, and M. Martinez, *Organometallics*, **19**, 4862 (2000); (h) T. S. Barnard and M. R. Mason, *Inorg. Chem.*, **40**, 5001 (2001); (i) E. Stulz, M. Maue, N. Feeder, S. J. Teat, Y.-F. Ng, A. D. Bond, S. L. Darling, and J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.*, **41**, 5255 (2002); (j) M. A. Esteruelas, A. Lledos, M. Martin, F. Maseras, R. Oses, N. Ruiz, and J. Tomas, *Organometallics*, **20**, 5297 (2001).
- [90] T. Ando, M. Kita, K. Kashiwabara, J. Fujita, S. Kurachi, and S. Ohba, *Bull.-Chem.Soc.Jpn.*, **65**, 2748(1992).
- [91] S. Iwatsuki, K. Obeyama, N. Koshino, S. Funahashi, K. Kashiwabara, T. Suzuki, and H. D. Takagi, *Can.J.Chem.*, **79**, 1344(2001).
- [92] H. Koyama, and T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **45**, 481(1972).
- [93] A. C. T. North, D. C. Phillips, and F. S. Mathews, *Acta Cryst.*, **A24**, 351 (1968)
- [94] G. M. Sheldrich,: SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Göttingen (1997)
- [95] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Buria, G. Polidori, and M. Camalli,: SIRPOW.92—a program for automatic solution of crystal structures by direct methods optimized for powder data. *J. Appl. Cryst.*, **27**, 435 (1994)
- [96] Molecular Structure Corporation and Rigaku Co. Ltd.: TeXsan, Single crystal structure analysis software, v. 1.11. The Woodlands, TX, USA and Akishima, Tokyo, Japan (2000)
- [98] J. C. A. Boeyens, A. Forbes, R. D. Hancock, and K. Wieghardt, *Inorg. Chem.*, **24**, 2926 (1985)
- [99] S. R. Batten, K. S. Murray, and N. J. Sinclair, *Acta Cryst.*, **C56**, e320 (2000)
- [100] B. N. Figgis, and M. A. Hitchman, “Ligand Field Theory and Its Applications.” Wiley, New York (2000)
- [101] K. Kashiwabara, Y. Ozeki, M. Kita, J. Fujita, and K. Nakajima, *Bull.*

*Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3453(1995).

[102] K. Wieghardt, W. Schmidt, W. Herrmann, and H. Kuppers, *Inorg. Chem.*, **22**, 2953(1983).

[103] R. M. Smith, and A. E. Martell, "Critical Stability Constants." Plenum Press, New York (1975)

[104] R. Latter, *Phys. Rev.*, **99**, 510 (1955)

## 謝辞

本研究は 文部科学省博士課程教育リーディングプログラム「グリーン自然科学国際教育研究プログラム」の支援を受けて実施しました。

本論文の査読を賜りました、名古屋大学大学院理学研究科の渡辺芳人教授ならびに田中健太郎教授に感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、電子移動反応の研究に御協力頂いた愛知教育大学教育学部理科教育講座稲毛正彦教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、 $[\text{Fe}(\text{PNP})_2](\text{PF}_6)_2$  錯体と  $[\text{Fe}(\text{PpyP})_2](\text{CF}_3\text{SO}_4)_2$  錯体の X 線結晶構造解析に御協力頂いた岡山大学理学部鈴木孝義准教授に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、実験に適したガラス器具の製作にご協力頂いた名古屋大学理学部ガラス工作室の夏目秀子技術専門職員ならびに岡本久和技術専門職員に深く感謝致します。

元素分析に際してお世話になりました名古屋大学物質化学国際研究センター化学測定機器室尾山公一氏に深く感謝致します。

研究生活を送るにあたり、励まし、精神的に支えて頂いた物理無機化学グループの皆様方に深く感謝致します。

研究全般にわたり懇切丁寧な御指導、御助言を賜り、また、化学研究に対する姿勢や考え方について貴重な意見を賜り、さらには著者の研究活動を終始温かく見守って下さった名古屋大学大学院理学研究科高木秀夫准教授に心から感謝致します。

最後に、著者の研究活動を暖かく見守り、あらゆる面でご理解とご協力を頂いた両親、兄弟に感謝し、心より御礼申し上げます。

2018 年 2 月

間部拓哉