

28AB-pm337

イオン液体中の有機化合物の第二還元波の特殊性に関するシミュレーション解析
○瀬戸 邦匡^{1,2}, 奥村 典子³, 中山 辰史¹, 宇野 文二^{1,2} (¹岐阜大, ²岐阜大院連合創薬医療情報, ³金城学院大)

【諸言】イオン液体は特定のイオンを構成成分とする電位窓が広い等の特徴を持つ物質で、支持電解質を兼ねた電気化学溶媒として期待される。これまでに、イオン液体中で測定した第一還元電位は分子の断熱的電子親和力の良い指標となることを報告してきた¹⁾。しかし、イオン液体中の第二還元波の測定例は極めて少なく、また得られた電位の物理化学的意味に関する知見はない。我々は、イオン液体中でキノン類の第二還元波の電流値が著しく減少することを見出した。本研究では、測定されたイオン液体中の有機化合物の第二還元波の特殊性を解析するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) のシミュレーション解析を試みた。

【実験】試料にはキノン (Q) 類及びジニトロベンゼン (DNB) 類を用い、イオン液体中の CV 波を第二波まで測定した。測定には 3 電極系 (作用電極: GC, 参照電極: Ag/AgNO₃ 電極, 補助電極: Pt 線) の CV 法を用いた。また、CV シミュレーションは市販のプログラムを用い、量子化学計算として、Gaussian09 プログラムを用いた(U)B3LYP/6-311+G(d)計算を行った。

【結果】DNB 類, Q 類ともにイオン液体中では、第 1 および第 2 還元電位ともポジティブシフトし、第 2 波では電流値の減少が観測された。その傾向は Q 類で極めて顕著であった。この CV の特性を理解するため、電解質カチオンと生成アニオンラジカルまたはダイアニオンとの静電的相互作用に起因するイオンペア形成、イオンペアにさらに生成アニオンラジカルまたはダイアニオンが静電的に結合した三中心複合体の形成、イオン液体中の不均化速度を考慮した CV シミュレーションを行い、可能な電極還元過程を探索した結果について報告する。

(1) K. Seto, T. Nakayama, B. Uno, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 10834 (2013).