T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	一重項酸素の発光とエバネッセント光吸収を用いたバルク相と界面近傍におけるイオン液体局所構造の研究
Title(English)	Spectroscopic study of bulk and interface structures in ionic liquids as investigated by O2(a¹Δ_g) phosphorescence and UV-Vis evanescent light absorption
著者(和文)	吉田剛
Author(English)	Tsuyoshi Yoshida
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10409号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:河合 明雄,河内 宣之,腰原 伸也,大島 康裕,西野 智昭
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10409号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of　（　理学　）
学生氏名： Student's Name	吉田 剛	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	河合 明雄
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）
Thesis Summary（approx.2000 Japanese Characters ）

イオン液体は常温で液体の有機塩で，難揮発性，高導電性などの特徴を持つ。近年行われた MD シミュレーション，X 線散乱，中性子散乱などの実験手法により、イオン液体のバルク相中に極性や無極性の動的なドメイン構造、サファイア基盤などの固液界面においては電気二重層のようにイオンが層状に整列した構造が形成されることが示された。以上に挙げた局所構造はイオン液体の物性に影響を与えると考えられ、非常に興味深い。一方で、イオン液体の持つ局所構造を調べる手法は限られており、構造と性質の関係を理解するためには新たな測定手法や着眼点が必要である。本研論文の Chapter 3 では、一重項酸素(=$O_2(^1\Delta_g)$)を新たなプローブ分子として利用し、イオン液体中の緩和過程や発光スペクトルに注目することで、バルク相に存在するドメイン構造について調べる手法を提案した。さらに、その手法を用いて、イオン液体の極性ドメイン中においてカチオンとアニオンが強固なイオンペアを形成してカチオンと $O_2(^1\Delta_g)$が相互作用しにくくなること、極性ドメイン中に存在する空隙の大きさがイオン液体を構成するアニオンの van der Waals 体積に依存することを示した。Chapter 4 では、エバネッセント光を用いた界面近傍における UV-Vis 吸収スペクトルの測定と解析の手法について検討を行い、界面近傍に対する電子遷移に基づく研究を可能にした。その手法を用い、純粋なアゾ色素の液体であるフォトクロミックイオン液体の界面近傍における電子スペクトルの測定と線形のシミュレーションを行い、界面近傍の電子状態を解明した。さらに、紫外光照射により生成した Z-form のフォトクロミックイオン液体の界面近傍におけるフェニルアゾ基の Z-E 熱異性化反応の追跡を行い、先行研究により示されていたフォトクロミックイオン液体の界面近傍における熱異性化反応の異常性について考察を行った。以下に具体的な研究成果の項目をまとめる。

Chapter3-1 Collision frequency between cations and non-polar solutes in polar and non-polar domains studied by relaxation dynamics of $O_2(a^1\Delta_g)$ では $O_2(^1\Delta_g)$の特異な緩和過程を利用することで、ドメイン構造の最小の構成単位であるイオンペアの会合状態を明らかにする手法を開発した。有機溶媒中における $O_2(^1\Delta_g)$緩和の研究により、$O_2(^1\Delta_g)$は溶媒分子の C-H 結合の伸縮運動に対するエネルギー移動により消光されることが分かっている。ほぼ同じ伸縮運動エネルギーを持つ C-H 結合の消光速度定数を比較する場合、その違いは C-H 結合と $O_2(^1\Delta_g)$との衝突頻度を反映すると解釈できる。以上の考えに基づき、カチオンの電荷付近と側鎖上の C-H 結合の消光速度定数をそれぞれ決定する手法を開発し、それらの値の比較を行った。

イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$の寿命を $O_2(a^1\Delta_g)$-$O_2(X^3\Sigma_g^-)$遷移に伴う NIR 発光強度の時間変化から決定し、カチオン 1 mol あたりの消光速度定数を決定した。決定した消光速度定数とカチオンの持つ側鎖の C-H 結合の数に一次の相関がある事、さらにその直線の傾き・切片からカチオンの側鎖・環構造上に存在する C-H 結合の消光速度定数を分離して決定できることを示した。消光速度定数は、電荷を帯びた部分では著しく小さくなることが分かった。このことから、電荷を帯びた部位ではアニオンがカチオンと $O_2(^1\Delta_g)$との衝突を妨げていると解釈し、イオン液体中においてはイオンペアが存在することを示した。

Chapter3-2 Study of voids in polar domain by solvatochromic shift of $O_2(^1\Delta_g)$では、$O_2(^1\Delta_g)$の体積が非常に小さい分子であることに着目し、$O_2(a^1\Delta_g)$-$O_2(X^3\Sigma_g^-)$遷移に伴う燐光波長の solvatochromic shift を利用することでイオン液体中における空隙の存在について検討した。有機溶媒中における先行研究により $O_2(^1\Delta_g)$の発光スペクトルは溶媒の屈折率に応じて red shift することが知られている。この性質を利用することで、イオン液体中において $O_2(^1\Delta_g)$が置かれている環境の情報を得ることが出来ると考えた。

イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$の発光スペクトルを測定し、屈折率との比較を行ったところ、一部のイオン液体中において屈折率から予想される発光波数と実測された発光波数が大きく異なることを発見した。さらに、大きなアニオンから構成されるイオン液体中において実測値と予想値の差が顕著になる事が分かった。発光波数の実測値と予想値の比と、Free volume から推定した空隙の大きさの相関をとると、ある閾値から実測値と予想値の比が急激に変化することを発見した。以上のことから、$O_2(^1\Delta_g)$をプローブとして用いることでイオン液体中における大きな空隙の存在を示すことが出来たと結論した。

Chapter4 Photochromic reaction of phenyl-azo containing ionic liquids studied by UV-Vis ATR spectroscopy では、序論として、X 線散乱や AFM などにより、イオン液体/固体界面にはイオンが整列したレイヤー状の構造が形成される事が示唆されていることを述べた。また、レイヤー構造より深い部分に電気二重層の拡散層に対応したイオンが濃度勾配を持つ層が存在する可能性も考えられる。このような界面近傍における構造は界面近傍の液体の物性を大きく変化させ、化学反応の場としての性質に大きく影響を与えることが予想される。本項では、以上に示す界面の反応場としての性質を調べるため、界面近傍における化学反応の観察手法として UV-Vis ATR 分光法を検討した。

シンプルな化学反応である単分子反応を対象としてイミダゾリウムカチオンにフェニルアゾ基を導入したカチオンから構成されるフォトクロミックイオン液体の Z-E 熱異性化反応に着目した。紫外光照射によって Z 体を生成し、光照射直後からの UV-Vis ATR 吸収スペクトルの時間変化を解析することで、界面において化学反応の速度を決定可能であることを示した。更に、透過吸収測定と ATR 測定からそれぞれ求めたフォトクロミックイオン液体の熱異性化反応速度を比較することで、界面近傍において熱異性化反応が数倍速く進行することが示された。

Chapter 5 では、以上の研究成果を総括し、開発に成功した新しいイオン液体内部の構造を観測する手法の意義およびその展望に言及した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

（博士課程）
Doctoral Program

論 文 要 旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	化学　　専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士　（　理学　） Doctor of
学生氏名： Student's Name	吉田 剛	指導教員（主）： Academic Advisor(main)	河合 明雄
		指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（英文 300 語程度）
Thesis Summary（approx.300 English Words ）

In this thesis, novel methods to investigate mesoscopic scale structure of ionic liquids were developed. Ionic liquids are organic salts whose melting point were under 100 degree Celsius. Because of interesting properties of ionic liquids such as conductivity, wide electrochemical window and gas adsorptivity, ionic liquids are expected to be utilized as electrode and gas separation membrane. Owing to enormous combinations of cation and anion, it is considered that ionic liquids properties can be optimized for specific use. On the other hand, recent MD simulation studies imply ionic liquids have mesoscopic scale structures at bulk phase and near ionic-liquid/solid interface. Those local structures of ionic liquids affect solvent properties. To control the solvent properties by designing structures of cation and anion, it is important to understand mesoscopic scale structures of ionic liquids. In this thesis, three methods for mesoscopic scale investigation were developed.

In chapter 3, the singlet oxygen is introduced as probe molecule for investigation of mesoscopic scale structure of ionic liquids without destroying the structure.

In chapter 3-1, a new method to detect the aggregation of ions in ionic liquids that affects conductivity is described. Focusing on one of the interesting feature of singlet oxygen, whose major relaxation process is energy transfer to stretching mode of C-H bonds, the collision between charged and non-charged moieties of cations and singlet oxygen was discussed.

In chapter 3-2, a developed method to investigate void size of ionic liquids that affects solvation of gas molecules is mentioned. To investigate void of ionic liquids, solvatochromic shift of singlt oxygen was utilized. The solvatochromic shift of singlet oxygen is mainly affected by only refractive index of solvent. In some ionic liquids, it was found that the solvatochromic shift is abnormally small and the abnormality was discussed on the basis of free volume of ionic liquids.

In chapter 4, UV-Vis ATR spectroscopy was introduced for investigation of chemical reaction near ionic-liquid/solid interfaces. As a model reaction, thermal isomerization of phenylazo group of phenylazo containing imidazolium ionic liquids was measured by UV-Vis ATR spectroscopy. The analysis method and performance of UV-Vis ATR spectroscopy was discussed in the light of Fresnel's equation. According to the analysis, it was found that the thermal isomerization reaction of phenylazo group is faster at near interface region than bulk phase. This result is difficult to interpret by current picture of ionic-liquid/solid interfaces and encourages to improve the theoretical model of liquid structure near the interface.

備考 ： 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。
Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。
Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).