

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 $O_2(a^1\Delta_g)$ 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)	要約
Type(English)	Outline

Spectroscopic study of bulk and interface structures in ionic liquids as investigated by $O_2(^1\Delta_g)$ phosphorescence and UV-Vis evanescent light absorption

吉田 剛 (指導教員 河合 明雄)

イオン液体は常温で液体の有機塩で、難揮発性、電気伝導性、気体吸着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, 中性子散乱などにより、イオン液体のバルク相中には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諸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。Chapter4 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。以下に各章の要点を述べる。

Chapter.1 General introduction

イオン液体のメゾスコピックスケールにおける構造の最新の研究についての概要を総括した。

Chapter.2 Experimental

本研究で使用した近赤外発光分光、UV-Vis ATR 分光や使用したサンプルの概要を説明した。

Chapter.3 Domain structure of ionic liquids studied by phosphorescence of $O_2(^1\Delta_g)$

$O_2(^1\Delta_g)$ をプローブ分子として用いた二種類の実験手法を実験結果と解析手法について説明し、その妥当性を議論した。

Chapter.3-1 Collision frequency between cations and non-polar solutes in polar and non-polar domains studied by relaxation dynamics of $O_2(^1\Delta_g)$

Schmidt 等の分子性溶媒に対する先行研究によれば、 $O_2(^1\Delta_g)$ は、衝突した溶媒の C-H 伸縮運動を励起して励起状態緩和する。この性質に注目し、 $O_2(^1\Delta_g)$ をイオン液体の無極性ドメイン、極性ドメイン中における溶質とイオン液体の衝突頻度を見積もるプローブとしての利用を検討した。Fig. 1 に本項の実験で使用した $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n=2\sim 10$), $[\text{Mor}_{1,n}][\text{NTf}_2]$ ($n=2\sim 8$) の構造を示す。イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の発光寿命はメチレン側鎖の長さに対して減少する傾向がみられ、

[Mor_{1,n}][NTf₂]で特にその傾向が強く見られた。カチオンの環構造（極性ドメイン）と側鎖（無極性ドメイン）の緩和への寄与を見積もるために、各溶媒中における O₂(¹Δ_g)の減衰速度定数を単位体積当たりの溶媒分子の物質質量で規格化し、溶媒分子による消光速度定数を決定した。消光速度定数はメチレン鎖の長さに対して一次の相関を示すことがわかった。プロットの傾き、切片からそれぞれ無極性、極性ドメイン中に存在するカチオンの C-H 結合による消光速度定数を決定した。無極性ドメイン中における C-H 結合の消光速度定数は、イオン液体と直鎖アルカンで同等の値が得られた。一方で、[Mor_{1,n}][NTf₂]の極性ドメイン中における消光速度定数は、著しく小さくなることを発見した。その原因として、極性ドメインにおいてカチオンとアニオンはイオンペアを形成しており、極性ドメイン中に存在する一部の C-H 結合と O₂(¹Δ_g)が衝突できないためであると解釈した。

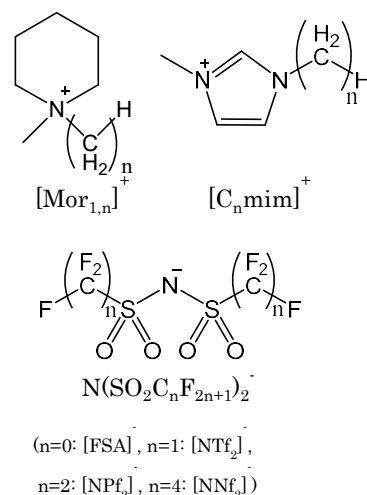


Fig.1 Ions used in O₂(¹Δ_g) experiments

Chapter. 3-2 Study of voids in polar domain by solvatochromic shift of O₂(¹Δ_g)

Ogilby 等の先行研究により有機溶媒中における O₂(¹Δ_g)の発光ピーク波数は溶媒の屈折率の二乗の逆数に依存することが知られている。本項では、O₂(¹Δ_g)の大きさが非常に小さく、溶媒分子の電子密度と相関を持つ屈折率に依存して発光スペクトルが変化することを利用して、液体中における空隙の大きさを調べる手法について検討した。O₂(¹Δ_g)の発光スペクトル測定により有機溶媒およびイオン液体中における O₂(¹Δ_g)の発光ピーク波数の gas phase (7882.4 cm⁻¹)からのシフトと屈折率の関係を調べた。有機溶媒中では、O₂(¹Δ_g)の発光ピーク波数が溶媒の屈折率の二乗に対して一次の相関を示すが、イオン液体を溶媒とした場合、屈折率のみではピーク波数のシフトを説明することはできないことを発見した。有機溶媒とイオン液体における O₂(¹Δ_g)の発光ピーク波数の屈折率依存性の違いは、イオン液体中と有機溶媒中で溶媒和構造が大きく異なることを示唆する。発光スペクトルのピーク波数を決定する要因は、分散力の他に CT 相互作用なども考えられる。そこで、構成イオンの持つ電子親和力、イオン化エネルギー、体積など、複数のパラメータに対するピーク波数の相関を調べた。O₂(¹Δ_g)の発光ピーク波数は、イオン液体を構成するカチオンの側鎖長の変化に起因する non-polar ドメインの環境変化、カチオンの電子親和力、アニオンのイオン化エネルギーなどの因子に対する相関がほとんど見られないことがわかった。一方、液体中に存在する空隙の大きさと相関するパラメータである、自由体積に対して相関を見出した。Fig.6 に示すように自由体積の増加に伴い、イオン液体中における空隙の大きさが O₂(¹Δ_g)より大きくなる。そのため分子に直接接触するイオンが減り、アニオンの体積が大きくなるにつれて溶媒和が弱くなると解釈した。

Chapter. 4 Photochromic reaction of phenyl-azo containing ionic liquids studied by UV-Vis ATR spectroscopy

河森等の先行研究により、Fig. 2 に示すフォトクロミックイオン液体の熱異性化反応は界面近傍において異常な速度で進行することが示唆されている。そこで、フォトクロミックイオン液体 [2PA-MOEmim][NPF₆]の ATR スペクトルとその角度依存性を測定し、界面近傍における電子状態の検討を行った。得られたスペクトルは媒質の屈折率の分散により希薄溶液中で測定した透過吸

収スペクトルとは大きく異なるスペクトルであった。そのため屈折率の分散を Kramers-Kronig の式を用いて決定し、希薄トルエン溶液中におけるモル吸光係数と Fresnel の式を用いて吸収線形をシミュレーションした。以上の計算により実験のスペクトルをほぼ完璧に再現できた。また、この解析から、純液体の界面近傍においても希薄溶液中と電子状態が変わらないことを結論した。更に、E 体と Z 体の吸光度の差が最も大きくなる 400 nm の吸光度の時間変化をモニターすることで、363 nm 光照射により生成した Z-form が E-form に戻る熱異性化反応の観測を行った。これより、界面近傍における熱異性化反応の考察を行った。

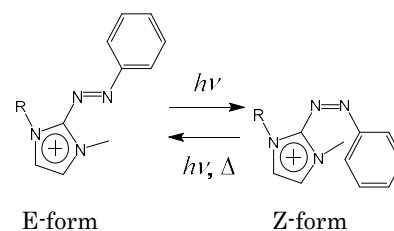


Fig.2 Photochromic reaction of [2PA-MOEmim]⁺.

Chapter. 5 Summery and concluding remarks

以上に示した結果を総括し、開発に成功したイオン液体の内部構造を観測するための新しい手法の意義およびその展望について言及した。

- 【報文目録】 (1) "Temporal behavior of the Singlet Molecular Oxygen Emission in Imidazolium and Morpholinium Ionic Liquids and Morpholinium Ionic Liquids and Its Implications", Tsuyoshi Yoshida, Akio, Kawai, Dinesh Chandra Khara, and Anunay Samanta, *J. Phys. Chem.B*, 2015, 119(22), pp6696-6702
- (2) "Solvent-dependent Photoisomerization Quantum Yield of 2-Phenylazo-1-alkyl-3-methylimidazolium Cations in Ionic Liquids under S₁(n,π*) Excitation", Tsuyoshi Yoshida, Tomoo monji, Daiki kawamori, Nobuyuki Akai, Akio, Kawai, Kazuhiko Shibuya, *Chem. Lett.* Vol. 42, No.12 (2013)

【依頼講演】 "近赤外分光によるイオン液体中における一重項酸素の緩和機構の解明" Tsuyoshi Yoshida, Akio, Kawai, Dinesh Chandra Khara, and Anunay Samanta, 日本化学会東北支部大会 若手シンポジウム