

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Electronic relaxation of singlet oxygen O ₂ (a ¹ Δ _g) in ionic liquids through charge transfer and electron exchange mechanisms as studied by near IR spectroscopy
著者(和文)	加藤舞
Author(English)	Mai Katou
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10908号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,河合 明雄,木口 学,北島 昌史,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10908号, Conferred date:2018/6/30, 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

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	化学	専攻	申請学位 (専攻分野):	博士	(理学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名:	加藤 舞		指導教員 (主):	大島 康裕 教授	
Student's Name			Academic Supervisor(main)		
			指導教員 (副):	河合 明雄 教授	
			Academic Supervisor (sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

【序】イオン液体は 20 世紀末から注目されるようになった常温で液体の有機塩で並進や回転拡散に影響を与える溶媒環境が分子性溶媒とは異なることが示唆されており、これまでに無かった化学的挙動の発現が期待されている。先行研究で、イオン液体中での溶質の拡散には、溶質分子のサイズと電荷の有無が関与することが示唆されている。そこで、本研究では、一重項酸素 $O_2(a^1\Delta_g)$ をプローブ分子として利用し、近赤外分光法によるイオン液体中での光化学反応過程の観測から、並進拡散に関わる溶媒環境について議論を行った。 $O_2(a^1\Delta_g)$ は禁制遷移のため長寿命であり、また二分子反応による失活として電荷を持つ場合と持たない場合の 2 通りあることが特徴である。この点で、 $O_2(a^1\Delta_g)$ はイオン液体中での二分子反応を理解するモデルとなる。本博士論文の大きな目的として、一重項酸素をプローブ分子としたイオン液体中での光化学反応から溶媒和の考察、を挙げ、①消光剤分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光ダイナミクス、②ニトロキシドラジカル分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電子交換消光ダイナミクスを対象とした。また、電荷移動と電子交換では、溶媒との静電相互作用に差が予測され、イオン液体中での溶媒和にどのような違いがみられるかに注目し、考察を行った。

【結果と考察】

1. 消光剤分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光ダイナミクス

イオン液体中での光誘起による電子移動反応の速度論的な研究は広くなされている。本研究室でも、イオン液体中でのメチレンブルーカチオンとアニオン分子による分子サイズの大きな溶質同士の電荷移動消光は Rehm-Weller 曲線に良く一致することが報告されている。しかし、アニオン分子の電位をイオン液体中で測定していない問題点があった。アセトニトリル中で $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光が消光剤の酸化電位に依存する先行研究も踏まえて、本項では、2 種類のイオン液体中での異なる電子供与体分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の消光速度定数と酸化還元電位の測定を行った。また、速度定数と酸化還元電位を基に、イオン液体中での $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光が受ける溶媒和の効果について考察した。イオン液体中で測定した酸化電位を基に計算した系の自由エネルギー変化量 ΔG と速度定数から見積もった Rehm-Weller プロットから、実測値と理論曲線に 0.4 eV 程度の差が生じることが分かった。原因として、クーロン力と溶媒和とエネルギーであることが分かった。イオン液体中では小さな荷電粒子 $O_2^{\cdot-}$ により強い溶媒和が加わって生じたことが考えられる。

2. ニトロキシドラジカル分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ 電子交換消光ダイナミクス

イオン液体中での電子交換を伴う二分子反応も同様に本研究室でも研究がなされている。イオン液体中での励起状態メチレンブルーカチオンと基底状態 O_2 のエネルギー移動による消光反応から、実測の消光速度定数の方が Stokes-Einstein, Smoluchowski 式による理論計算から出した拡散律速速度定数より大きくなることが分かった。しかし、衝突錯体の分光データがなく、速度論のみの議論であった。 $O_2(a^1\Delta_g)$ は、ラジカル分子が直接衝突して電子の偏りを起こすことなく失活する電子交換による失活することが知られている。これらの先行研究から、本項では、無極性、極性、イオン液体中でニトロキシドラジカル分子、TEMPO による $O_2(^1\Delta_g)$ 発光スペクトルと消光速度定数を測定し、その結果から電気的中性な溶質分子の溶媒和について議論を行った。各溶媒中で、TEMPO による発光スペクトルの幅の広がりやピークシフト量 $\Delta \nu$ を決定した。 $\Delta \nu$ から衝突錯体のピークトップ ν_c を見積もり、TEMPO を含む発光スペクトルが $O_2(a^1\Delta_g)$ と衝突錯体由来の 2 成分に分離できることが分かった。 $\Delta \nu$ は衝突錯体間の交換相互作用 J に相当すると考えられ、イオン液体と有機溶媒で J に差はないことが分かった。このことから、分子サイズの小さい $O_2(^1\Delta_g)$ の電子交換消光では、溶媒和に溶媒依存性がないことが考えられる。

【総括】本博士論文では、 $O_2(^1\Delta_g)$ をプローブ分子としたイオン液体中での光化学反応から溶媒和を考察する事を大きな目標として、2 種類の反応に関わる溶媒環境を考察した。1 つ目は、電子供与体分子による電荷移動消光反応で、この項目では、イオン液体中では溶媒和とエネルギーとクーロン力が小さな荷電粒子 $O_2^{\cdot-}$ に大きな溶媒和を与えることが考えられる。2 つ目の反応は、電子交換による消光反応で、有機溶媒とイオン液体と電荷を持たない $O_2(^1\Delta_g)$ の失活は、溶媒に依存せず、大きな溶媒和を受けずに進行する。以上 2 種類のイオン液体中での反応から、イオン液体中での電荷を伴う / 中性分子による 2 種類の二分子反応から、小さな分子の電子状態と溶媒環境の違いを示唆した。

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:	化学	専攻
Department of		
学生氏名:	加藤 舞	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野):	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主):	大島 康裕 教授	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副):	河合 明雄 教授	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Ionic liquids have been known to show unique physicochemical properties such as non-flammability, non-volatility, high ionic conductivity and relatively low viscosity for molten salts. One of important interest in this study lies in clarifying how different bimolecular reactions are in ILs relative to conventional solvents. The latest paper about molecular diffusion in ionic liquids shows a model to explain different diffusion behavior of charged and electrically neutral solutes. It was shown that small charged solute particle feels electric field of cations and anions of ionic liquids and diffusion rate is lowered, while large charged solute moves in ionic liquids satisfying Stokes-Einstein type diffusion theory. In this thesis, two topics are focused along with solvation of ionic liquids using $O_2(^1\Delta_g)$, which is deactivated to the ground state by charge transfer or electron exchange interaction. One is the charge transfer quenching of $O_2(^1\Delta_g)$ by electron donor molecules and the other is electron exchange interaction of $O_2(^1\Delta_g)$ by a nitroxide molecule.

First, it was carried out to understand charge transfer quenching kinetics in ionic liquids. Quenching rate constant, k_Q of $O_2(^1\Delta_g)$ by various quenchers with different oxidation potentials were experimentally obtained for $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ and $[PP_{13}][NTf_2]$ solutions by utilizing near IR phosphorescence spectroscopy. From the Rehm-Weller plots, there found non-negligible discrepancy of ΔG value between the measured and the theoretically calculated ones. The difference of ΔG value was about +0.4 eV. Coulomb force and solvation energy can be cited as the cause of ΔG becoming larger than the curve. In ILs, it is thought that a strong solvation is added to small charged particles $O_2^{\cdot-}$ to cause a difference in ΔG , that is + 0.4 eV.

Next, it was carried out to understand quenching of electron exchange interaction kinetics in ionic liquids. TEMPO was found to cause a slight blue shift in the emission spectra of $O_2(^1\Delta_g)$ in ILs and organic solvents. This is due to an electron-exchange mechanism. The energy of the transition of the activated collision complex to the ground state was determined by analyzing the TEMPO concentration dependence of the peak maximum of the emission spectra. The origin of a difference in transition energy Δv for each solvent was attributed to an energy difference of $^4[TEMPO...O_2(^3\Sigma_g^-)] - ^2[TEMPO...O_2(^3\Sigma_g^-)]$.

In conclusion, two types of quenching mechanisms of $O_2(^1\Delta_g)$ were investigated to understand solvent environment in ionic liquids.

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 1 copy 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).