

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		加藤 舞	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	大島 康裕		教授		沖本 洋一	准教授
	審査員	河合 明雄		教授	審査員		
		木口 学		教授			
		北島 昌史		准教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は Electronic relaxation of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ in ionic liquids through charge transfer and electron exchange mechanisms as studied by near IR spectroscopy（和訳；イオン液体中における一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動や電子交換緩和に関する近赤外分光法による研究）と題し、以下の 5 章から成る。

第 1 章「General introduction」では、イオン液体中での溶質分子の拡散が従来の理論に従わないことを指摘し、最近 10 年のイオン液体中の拡散研究を概説している。イオン液体は、並進回転拡散に影響する溶媒環境が分子性溶媒と異なることが示唆され、特にイオン液体構成イオンより小さい溶質の場合、電荷の有無に依存して拡散係数に異常があることを紹介している。本論文では、小さな分子の溶媒和を調べるため、プローブ分子として $O_2(^1\Delta_g)$ に着目している。特に以下の 2 点で有用性を強調している。1 つ目は、 $O_2(^1\Delta_g)$ が長寿命で、近赤外分光法(NIR)での観測が容易な点である。2 つ目は、 $O_2(^1\Delta_g)$ の二分子反応失活として、電荷移動消光と電子交換消光がある点である。電荷移動では、 O_2 陰イオンが中間体となり、電子交換では電気的中性な O_2 のみ関わるため、拡散異常に対する電荷の有無の効果を考察できる。以上から、イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の 2 種類の二分子反応の違いを溶媒和の観点から議論し、これによりイオン液体中の特殊な溶媒和を解明することが本論文の目的と述べている。

第 2 章「Experimental」では、研究に用いた NIR 分光法の装置や、試料の物性計測装置について概説している。また、反応系の自由エネルギー変化量 ΔG を見積もるために開発したイオン液体中での酸化電位測定システムについても言及している。

第 3 章「Charge transfer quenching dynamics of $O_2(^1\Delta_g)$ by quenchers in ILs」では、イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光機構についての研究を述べている。実験では、2 種類のイオン液体中で、16 種類の消光剤分子による $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光速度を計測している。イオン液体中で測定した酸化電位と消光速度定数から、イオン液体中での ΔG は理論式から導かれる値よりも大きくなることを指摘している。この原因を、 O_2 陰イオンへの溶媒和が異常に大きいためと指摘し、イオン液体中での電荷分離状態の $O_2^{\cdot-}$ に大きな溶媒和が働くことを結論づけている。本章では特に、イオン液体中での酸化電位を実際に測定して ΔG を見積もった点と、電荷を持つ小さな分子に働く溶媒和を ΔG の差から観測した点を、独自性として強調している。

第 4 章「Electron exchange quenching dynamics of $O_2(^1\Delta_g)$ by a nitroxide radical in ILs」では、有機溶媒とイオン液体を溶媒としたニトロキシドラジカル分子 TEMPO による $O_2(^1\Delta_g)$ の電子交換による消光機構に関する研究を述べている。特に、TEMPO を含んだ系の発光スペクトルのピークシフト量 $\Delta\nu$ から交換相互作用の大きさを見積もる方法を開発し、電子移動を伴わない失活での溶媒環境について議論を行っている。TEMPO 濃度に依存した発光スペクトルのピークシフトから、各溶媒中での TEMPO- $O_2(^1\Delta_g)$ の衝突錯体ピークトップ波数を見積もり、TEMPO を含んだ系の発光スペクトルを $O_2(^1\Delta_g)$ および衝突錯体由来の発光にスペクトル分離している。また、各溶媒中での消光速度定数から、 $\Delta\nu$ は衝突錯体間の交換相互作用にあたると指摘している。交換相互作用に溶媒間で差がなかったことから、電気的に中性な $O_2(^1\Delta_g)$ の溶媒和に溶媒依存性がないことを結論づけている。

第 5 章「Summary and concluding remarks」では、本論文の全体をまとめるとともに、本研究が示唆した、イオン液体中での分子サイズの小さい溶質の二分子反応に関わる溶媒和について、電荷移動消光、電子交換による消光に対する研究成果を挙げ、イオン液体中での溶媒和を理解する点について大きく貢献したことを強調している。

以上のように、本論文はイオン液体中での溶媒和、特に小さな溶質を用いた際に現れる理論式とは異なる拡散について、電荷をもつ溶質の場合と中性分子の場合の 2 通りを調べ、イオン液体中の溶媒和研究に貢献するものである。また、ラジカル分子を含む $O_2(^1\Delta_g)$ の発光スペクトルから交換相互作用を見積もる手法の開発を行っており、分光学の発展にも寄与するものである。このように、本論文は理学的に貢献するところが大きく、博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」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。