

(論文内容の要旨)

常温イオン液体とは常温においても液体状態で存在する有機塩群の総称であり、近年その特異的物性について様々な研究が精力的に行われている。特にイオン液体の物理化学的性質に関しては、単にクーロン相互作用だけでなくイオン液体の複雑な構造も重要な役割を果たしていると考えられており、その特異性を明らかにするためには種々の緩和現象についての包括的理解が望まれている。本研究では音速分散によるイオン液体の構造緩和ダイナミクスの評価及びイオン液体中でのフラボノール誘導体の励起状態分子内プロトン移動反応と溶媒和ダイナミクスの評価を通じてイオン液体の特異性について検討を行った。

本研究では、フェムト秒レーザーおよびナノ秒レーザーをもちいた過渡回折格子法により、3種類のイオン液体に対して非常に広範な周波数領域(MHz領域からGHz領域)での音速を測定した。いずれのイオン液体でも数GHzの領域から音速が大きくなっていくが、音速度と音波の周波数の関係(音速分散)は、イオン液体中に単一指数関数での構造緩和を仮定するだけでは再現することができなかった。分散曲線を再現するためには、緩和時間に分布を取り入れたCole-Davidson型の緩和を仮定する必要がある。さらに誘電緩和の緩和曲線と比較した場合、同じイミダゾリウムカチオン(BMIm)をもつイオン液体においても、アニオンとしてPF₆をもつイオン液体では、誘電緩和の分散曲線とほぼ一致するのに対し、NTf₂アニオンをもつイオン液体では構造緩和のほうが早く緩和することがわかった。このことからアニオンの大きさや対称性の違いが、緩和現象の違いに影響することが明らかとなった。

次に溶媒の緩和現象が化学反応に及ぼす影響を評価するため、溶媒和過程と競合して励起状態プロトン移動反応を起こすN,N-ジエチルアミノ-3-フラボノール(DEAHF)に注目した。本研究では光カーゲート法とストリークカメラを用いた方法とによりサブピコ秒から数ナノ秒領域での時間分解蛍光測定を行い、イオン液体中での溶媒和ダイナミクスとプロトン移動速度との関係について検討した。いずれのイオン液体でも光励起直後、ノーマル体に起因する21000cm⁻¹にピークを持つ蛍光が表れ、徐々に低波数側へシフトする。一方ノーマル体の減衰とともに17000cm⁻¹にトートマー体のバンドの立ち上がりが見られる。両バンド強度の時間変化の解析から[BMIm][PF₆]の場合、1.4psと28psの時定数でプロトン移動が起こることがわかった。一方ノーマル体のピークシフトから見積もられる溶媒和ダイナミクスは、300fsの単一指数関数と1.2nsの平均寿命をもつ遅指数関数で再現された。速い溶媒和と速いプロトン移動速度の時間スケールはアセトニトリル等の通常の極性媒体中と同じであった。また他のイオン液体で遅いプロトン移動速度の評価をおこなったところ、早い溶媒和ダイナミクスを示さないホスホニウム系のイオン液体でのプロトン移動速度がもっとも速いという結果が得られた。これらの実験事実からイオン液体の慣性的な並進運動に由来するといわれる速い溶媒和過程がプロトン移動反応の障壁生成に主たる役割を果たしていることが明らかとなった。

(論文審査の結果の要旨)

イオン液体は全く新しい溶媒として近年着目されている、カチオンとアニオンの二種類のイオンから構成される電気伝導性をもつ液体であり、その物理化学的な性質の解明が盛んに進められている。申請者はこのイオン液体に関連して、その構造ダイナミクスおよび反応溶媒としての特性に着目し、種々のレーザー分光法を用いて研究を行った。

申請者はまずイオン液体がもつ過冷却液体との類似性に着目し、その粘弾性特性を音速度の周波数依存性から評価した。申請者は、フェムト秒レーザーおよびナノ秒レーザーをもちいた過渡回折格子法を駆使し、3種類のイオン液体に対して非常に広範な周波数領域(MHz 領域から GHz 領域)での音速を測定し、イオン液体の音速度に周波数依存性があることを初めて見出した。さらにその周波数依存性を詳細に解析し、音速度の分散特性は単純な指数関数型の緩和関数では再現できず、緩和時間に分布を取り入れた Cole-Davidson 型の緩和関数であることを明らかにした。また誘電緩和の緩和曲線との比較により、イオン液体を構成するアニオンの種類によって、構造緩和と配向緩和の相関に違いがみられることなども見い出している。このような実験結果はイオン液体の構造・動的特性に新たな情報をもたらすものであり価値の高いものであると判断できる。

さらに、申請者はイオン液体の示す構造緩和あるいは誘電緩和現象と、イオン液体中での高速化学反応とのかかわりに着目して研究をおこなった。具体的には、N,N-ジエチルアミノ-3-フラボノール (DEAHF) の励起状態プロトン移動反応を、時間分解蛍光測定により評価した。申請者は高次レーザー分光法である光カーゲート法による超高速時間分解蛍光測定と簡便なストリークカメラを用いた時間分解蛍光測定を巧みに使い分け、サブピコ秒から数ナノ秒領域での時間分解蛍光測定を行い、イオン液体中での溶媒和ダイナミクスとプロトン移動速度との関係について検討した。その結果、いずれのイオン液体でも光励起直後、ノーマル体に起因する蛍光が表れ、徐々に低波数側へシフトすると同時に減衰し、長波長領域にプロトン移動後のトートマー体の蛍光の立ち上がりを観測した。詳細なスペクトル解析から励起状態における溶媒和ダイナミクスがサブピコ秒からナノ秒にわたること、またプロトン移動速度がピコ秒と数十ピコ秒の二つの時定数で起こることを明らかにした。種々のイオン液体での測定結果の検討によりサブピコ秒の溶媒和過程がプロトン移動反応の障壁生成に主たる役割を果たしているとは結論付けている。本研究は、イオン液体中での溶媒和ダイナミクスと高速化学反応とのかかわりについて世界で初めて踏み込み、その役割を明らかにした点において非常に貴重な研究であると言える。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。