

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	にしやま よしお 西 山 嘉 男
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位 授 与 の 日 付	平成 23 年 3 月 23 日
学位 授 与 の 要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
(学位論文題目) Reaction and dynamics of polyiodide anions in room temperature ionic liquids studied by time-resolved spectroscopy (時間分解分光法を用いたイオン液体中におけるポリ ヨウ化物イオンの反応および動的挙動に関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 木村 佳文 准教授 寺嶋 正秀 教授 松本 吉泰 教授

京都大学	博 士 （ 理 学 ）	氏名	西山 嘉男
論文題目	Reaction and dynamics of polyiodide anions in room temperature ionic liquids studied by time-resolved spectroscopy （時間分解分光法を用いたイオン液体中におけるポリヨウ化物イオンの反応および動的挙動に関する研究）		
（論文内容の要旨） イオン液体は、通常の液体とは異なりイオンのみから構成された液体である。この電荷を持つという特徴が、溶媒として反応や物性にどのような効果をもたらすのかという点は、イオン液体の物理化学における最重要課題である。特にイオン液体中でのポリヨウ化物イオンの反応・ダイナミクスは、電気化学的な観点から非常に興味を持たれており、例えば、トリヨウ化物イオン(I_3^-)の拡散がヨウ化物イオン(I^-)の濃度に応じて上昇するという特殊な挙動が報告されている。本研究では、時間分解分光法により、イオン液体中でのポリヨウ化物イオンのダイナミクスを検討することにより、イオン液体特有の物性を分子レベルで明らかにすることを目的とした。具体的にはジヨウ化物イオン(I_2^-)のイオン間反応($I_2^- + I_2^- \rightarrow I_3^- + I^-$)、$I_3^-$の光解離反応($I_3^- + h\nu \rightarrow I_2^- + I$)という2つの光反応を詳細に検討した。 はじめに、過渡回折格子法を用いてイオン液体中で光反応中間体であるI_2^-の拡散過程の観測を行った。その結果、イオン液体中ではI_2^-の拡散は同程度の中性分子と比べて顕著に遅くなることが分かった。このことはイオン液体中でのI_2^-は溶媒イオン、とりわけ周囲の陽イオンから非常に強い引力相互作用を受けていることに起因する。また、得られた拡散係数と反応速度を比較することによって、このイオン間反応に対する電荷の遮蔽効果を評価した。その結果、反応速度にはほとんど電荷の反発が働いていないことがわかり、イオン液体では反対電荷を持つ陽イオンが周囲に分布することによって、I_2^-の電荷はほぼ完全に遮蔽されていることが明らかとなった。 また、I_3^-の光解離反応をフェムト秒の過渡吸収測定で観測することによって、イオン液体中での再結合・振動位相緩和といった超高速ダイナミクスをとらえることに成功した。その結果、通常の液体とは異なりイオン液体中では解離生成物(I_2^-, I)がすべて、互いに接近したコンタクトペア($[I_2^- \cdots I]$)となって再結合が促進されていた。この結果は、イオン液体では強いかご効果が働いており、解離生成物の散逸が妨げられていることを示している。一方、多くのイオン液体とは異なりI^-を陰イオンに持つ[BMI]Iにおいては、散逸したI_2^-が確認された。この結果は、解離後に生成したIと溶媒のI^-との間で付加的な反応($I + I^- \rightarrow I_2^-$)が起こっていることを示している。さらに、これらの解離生成物の違いは、解離直後に観測されるI_2^-のコヒーレント振動にも影響を与え、イオン液体中ではこのような振動が全く観測されなかった。これはコンタクトペアを形成する、I_2^-とIとの間の相互作用の揺らぎによるものであるものと考えられる。一方、[BMI]Iでは振動ピークが観測され、これは位相緩和の前にIとI^-の反応が起こっていることを意味しており、その時間スケールから解離とほぼ同時に起こっていることがわかった。同様の効果が、I_3^-の振動緩和過程にも観測され、I_3^-とI^-が基底状態において強く相互作用していることを明らかにした。 これらの結果は、電気化学で見られたI_3^-の特異的な拡散現象にI_3^-とI^-の間に反応や相互作用が大きく寄与することを強く示唆し、イオン液体のもたらす電荷の遮蔽効果が、通常であれば反発を伴う陰イオン間の相互作用を可能にしていることが明らかとなった。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文の研究対象であるイオン液体はその存在が近年注目されており、その物理化学的な性質を明らかにすることは重要な学術的意味を持つ。この点において、溶質分子のダイナミクスの観測は反応溶媒としての特性を測る上で有用な情報をもたらすものであるが、現在、十分な研究がおこなわれているとは言い難い状況にある。本論文は、電気化学的にも特に重要なポリヨウ化物イオンを研究対象とし、その反応性や反応ダイナミクス、分子ダイナミクスを詳細に検討したものであり、学術的な価値は非常に高い。また、種々の時間分解分光法を用いて、幅広い時間スケールでのダイナミクスをとらえた点は今後の研究において重要な知見となると予想される。

まず、本論文ではジヨウ化物イオンのイオン間反応を明らかにするために、過渡回折格子法を用いて I_2^- の拡散過程を実際に観測している。これまで、分子間の反応に関する研究では、反応速度のみを測定し、拡散係数は流体力学モデルに基づいて計算して議論が行われることが多く、イオン液体中での拡散律速反応の議論をあいまいなものとしてきた。本論文では高度な時間分解分光法である過渡回折格子法をイオン液体に適用することで、拡散律速反応に対して定量的な議論まで考察を行うことを可能とならしめ、その結果、イオン液体は溶質イオンの電荷を分子間距離以内まで強く遮蔽していることが明らかとした。こうした遮蔽効果に関しては興味を持たれており、理論計算ではこれまで研究が行われてきたが、本論文によって実験の面からも知見が得られた点は重要である。また、こうしたアプローチは他の二分子反応の系を議論する上でも重要なアプローチであり、今後の研究においても重要な意味を持つものである。

また、本研究ではトリヨウ化物イオンの物性や反応ダイナミクスに関連して、超高速分光法を適用したところにも特色がある。特に、光解離・再結合のような結合の形成・解離を伴う反応系の超高速分光はイオン液体ではこれまで行われておらず、この点で貴重な研究であると言える。この反応において、イオン液体は解離反応において強いかがご効果を示すということを明らかにした。さらに、 I^- を加えた溶液では光反応さらには反応前の I_3^- までが大きく影響を受けており、光解離過程において溶媒である I^- が反応に関与するという新規な発見を行っている。こうした反応メカニズムに対して、振動の量子ビートという観点から切り込み、溶媒との反応が非常に高速に起こっているということを本研究では見出している。これらの、溶媒との反応メカニズムについては、電気化学測定ではまったく不明であったところであり、本研究で初めて明確になった。こうした意味で、本研究はイオン液体で見られた特異的な現象を微視的描像からとらえたという点で貴重な研究であると言える。本論文で分光学的に得られた知見が、イオン液体の電気化学的な分野においても研究の発展に貢献することが期待される。

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、平成 23 年 1 月 19 日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降