

京都大学	博士 (理 学)	氏名	大澤 浩二
論文題目	Reaction Dynamics in Designer Fluids Studied by Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy: Supercritical Water and Ionic Liquids (超高速過渡吸収分光法によるデザイナー流体中での反応ダイナミクスに関する研究：超臨界水とイオン液体について)		
(論文内容の要旨)			
機能・用途に合わせて物性をデザインすることが可能ないわゆるデザイナー流体は、化学反応を自在に制御することを可能にする溶媒として、近年注目され、研究が進んでいる。本研究では代表的なデザイナー流体である超臨界水とイオン液体中において、基礎的な反応ダイナミクスを超高速過渡吸収分光法により観測し、ダイナミクスがどのような溶媒効果を受けるかということを明らかにすることを目的として研究を行った。 超臨界流体は臨界温度以上の流体を指し、温度・圧力により相転移を経ることなく密度を変化させることができる。特に水素結合性を持つ超臨界水は、誘電率が密度に対して大きく変化するなど、特徴的な性質を有している。本研究ではこのような超臨界水中で典型的な電子移動反応として p-ニトロアニリン (pNA) の電子移動反応を研究した。光励起により生じる分子内電荷分離状態から、基底状態へと失活していく逆電子移動過程ならびに引き続き起こる基底状態での振動緩和過程を、超高速過渡吸収測定により観測した。各密度に対してダイナミクスを観測・評価した結果、逆電子移動速度定数は高密度領域において一旦増大した後に減少するような変化を示すのに対し、振動緩和速度定数は密度低下に伴い大きく低下するようなそれぞれに特徴的な変化を示した。 逆電子移動速度に対しては、Marcus, Jortner らによる理論を用いて速度定数を理論的に見積もった結果、計算値により高密度領域でピークをもつ実験値の変化を再現することに成功した。また分子内振動再配向エネルギーの密度に対する変化も逆電子移動速度に影響を与えていることがわかった。 振動緩和速度を、分子動力学計算の結果から評価した衝突頻度および pNA のアミノ基水素原子と水の酸素原子間の局所的な水素結合数と比較したところ、単純な衝突頻度よりも局所的な水素結合数と関連した変化を示すということがわかった。このことは溶質と溶媒の間の局所的な水素結合が振動緩和過程に大きな役割を果たしていることを示している。 イオン液体はカチオンとアニオンから構成される常温で液体の塩であり、不揮発性、難燃性、電気伝導性などの特殊な性質を有している。本研究ではイオン液体中での拡散と溶媒和ダイナミクスが競合した反応系である、p-(ジメチルアミノフェニル)ジスルフィド (BDMADS) の光解離反応を検討した。BDMADS の光解離により生じるジメチルアミノフェニルチル (DMAPT) ラジカルの過渡吸収信号を調べることで、再結合過程とラジカルのスペクトルシフトから溶媒和ダイナミクスの両方について検討をおこなった。測定は粘度の異なる二つのイオン液体 $[P_{13}][NTf_2]$ と $[Pp_{13}][NTf_2]$ 中、また比較としてメタノールとエチレングリコール中での測定も行った。 粘度の高いエチレングリコールやイオン液体中においては、ラジカルは速い時間で吸光度の大きな減少を示し、溶媒のかご効果によるラジカルの geminate 再結合が促進されていることが分かった。しかし粘度の大きく異なるイオン液体間でラジカルの量子収率の差がほとんどないことから、粘度によるかご効果はある程度において飽和するということがわかった。 このようなダイナミクスの初期過程を、Collins と Kimball による拡散律速モデルに基づいて解析した。geminate 再結合の速度定数は溶媒によらず一定という仮定のもと、エチレングリコール中での結果から得られた速度定数を適用し評価したイオン液体中の溶質の拡散係数は、SE 則から予測された値よりも 2 から 3 倍大きかった。したがってイオン液体中の溶媒かご中において光解離ラジカルは SE 則よりも速く拡散し、その結果再結合が促進されると考えられる。 DMAPT ラジカルの溶媒和ダイナミクスはクマリン 153 分子と類似したダイナミクスを示し、定性的な解析から、0.4 ピコ秒以下の、再結合過程に先行する速い成分が確認された。イオン液体中でのこのようなダイナミクスは過去の研究から溶媒の慣性的な運動に起因するものと考えられており、このような溶媒和が光解離ラジカルペアの周りに慣性的な運動で凝集することによって再結合が促進されていると考えられる。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

超臨界水およびイオン液体は近年注目を集めている反応媒体であり、この中での溶質がどのように溶媒和されているかを調べる研究が盛んに行われてきた。しかしながら超臨界水中に関しては、高温・高圧下の実験の困難から反応ダイナミクスに関する研究は非常に限られている。また、イオン液体中では反応ダイナミクスの研究は近年盛んに行われているが、有機分子の光解離反応についてはまだ研究例が非常に少ない。申請者は液体から超臨界状態にかけての水中における分子内電荷移動反応と、イオン液体中における有機分子の光解離反応について、フェムト秒レーザーを用いた超高速過渡吸収分光法により調べた。

申請者は液体から超臨界状態にかけての水中における p-ニトロアニリン(pNA)の分子内電荷移動反応を観測し、光励起され分子内電荷分離状態をとる pNA が基底状態へと失活していく過程における、逆電子移動反応と振動緩和過程の速度が、密度に対してそれぞれ特徴的な変化を示すことを見出した。理論的な解析を行った結果、逆電子移動反応速度は超臨界水の誘電的な性質とほぼ相関して変化するが、分子内振動再配向エネルギーの密度に対する変化の寄与が無視できない影響を与えていることを明らかにし、振動緩和速度は溶質と溶媒間の衝突頻度の温度・密度に対する変化よりも、アミノ基に配位する局所的な水素結合数の変化と強く相関した変化を示すことを見出した。このような基礎的な超臨界水中での反応ダイナミクスの研究はこれまでに例のないものであり、本研究の成果は臨界水中における特徴的な溶媒和環境と反応ダイナミクスを関連付けるうえで重要な意義を持つと評価できる。

また申請者はイオン液体中における p-(ジメチルアミノフェニル)ジスルフィド(BDMADS)の光解離反応を観測し、光解離により生成したジメチルアミノフェニルチイル(DMAPT)ラジカルの再結合と溶媒和のダイナミクスを評価した。イオン液体において様々な反応ダイナミクスが検討されているが、光解離反応に対する知見はこれまで驚くほど少ない。本研究ではラジカルの再結合への溶媒の粘度によるかご効果は、ある粘度で飽和するというところを見出し、geminate 再結合の初期過程を拡散律速モデルにより解析した結果、イオン液体中において、光解離ラジカルは溶媒のかご中において Stokes-Einstein 則で評価されるものより大きな拡散係数を持って拡散しているということを明らかにした。またそのような再結合過程に先行して起こる、溶媒分子の慣性的な運動に起因する速い溶媒和ダイナミクスが確認され、ラジカルペア周りの溶媒の慣性的な運動が geminate 再結合を促進させる役割を果たしているという結論を得た。このような実験結果は、拡散と溶媒和の反応ダイナミクスへの影響が競合する様子を観測した初めての例であり、イオン液体の微視的な構造と溶媒和の理解を深める上で貴重な研究であるといえる。

本研究は超臨界水とイオン液体という 2 種類のデザイナー流体中における反応ダイナミクスを調べることで、超臨界水においては誘電的な性質と溶質-溶媒間の水素結合、イオン液体については粘度と局所的な溶媒和構造といった、巨視的または微視的な溶媒の性質が反応に与える影響を明らかにした点において、非常に価値の高いものであると判断できる。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 25 年 1 月 15 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