

|             |                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名         | ふじ 藤 澤 とも 知 績                                                                                                                                                                                                        |
| 学位(専攻分野)    | 博 士 (理 学)                                                                                                                                                                                                            |
| 学 位 記 番 号   | 理 博 第 3282 号                                                                                                                                                                                                         |
| 学位授与の日付     | 平 成 20 年 3 月 24 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 | Raman Spectroscopic Study on the Solvent Effects in New-Generation Solvents: Supercritical Water, Supercritical Alcohols, and Room Temperature Ionic Liquids<br>(ラマン分光法による次世代溶媒の溶媒効果に関する研究：超臨界水・アルコールおよび常温イオン液体について) |
| 論文調査委員      | (主 査) 准教授 木 村 佳 文 教 授 松 本 吉 泰 教 授 中 原 勝                                                                                                                                                                              |

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学反応における溶媒の役割は非常に大きい。新たな溶媒（反応環境）の開発は反応機構、選択性の制御だけでなくクリーンな化学プロセスの設計を可能にする。現在、そのような次世代溶媒として脚光を浴びている最たるものとして超臨界水・アルコールおよびイオン液体が挙げられる。臨界温度以上の流体（超臨界流体）においては、溶媒の温度、密度を制御することによりその物性を大きく改変することが可能である。とくに超臨界水（ $T_c=374^\circ\text{C}$ ）および超臨界アルコール（ $T_c\sim 250^\circ\text{C}$ ）は常温と異なり無触媒で高い酸化・分解性を示し、化学廃棄物の無毒化やバイオマスエネルギー抽出に注目した研究が盛んである。一方で、イオン液体は常温でイオンから構成される液体であり、高粘性、電気伝導性、不揮発性といった溶媒としては極めて特殊な性質をもち、電気化学的な応用をはじめ様々な分野での展開が期待されている。本研究ではこれらの流体中における溶媒和の特異性を解明するために、振動分光法を適用し、典型的な溶質分子について様々な温度、圧力条件下あるいは種々の溶媒中での振動数あるいは線幅を比較することで、溶媒環境の特異性の解明を行ったものである。

超臨界水・アルコールに対する研究は学位論文の主要部分を成すものである。これまでの超臨界水中での溶媒和の研究においては、p-ニトロアニリンのようなソルバトクロミズムをしめす分子の電子遷移スペクトルシフトがもっぱら議論されていたが、本研究では共鳴ラマン分光法を適用することで超臨界水中に少量溶けている溶質分子の振動スペクトルを評価し、その特異性の検討をおこなった。実験に当たっては、まず散乱実験や非線形分光実験を目的とした多目的・高温高压フローシステムの製作をおこない、超臨界水のような高温、高压下での共鳴ラマンスペクトルが測定可能なシステムを開発した。このシステムを用いて、超臨界水ならびに超臨界アルコール中でのp-ニトロアニリン分子の $\text{NO}_2$ 伸縮振動の溶媒密度温度依存性の詳細な検討をおこなった。振動スペクトル変化は電子遷移スペクトルとはことなり非単調な変化を示すことがわかった。連続体モデルならびにクラスターモデルをもちいた電子状態計算の結果と比較することにより、スペクトルシフトが官能基まわりの溶媒和の特異性に起因することを明らかにしている。さらに、超臨界アルコール中における $\text{NH}_2$ 伸縮振動モードの観測により、これまでの吸収分光からは知ることが困難であった超臨界条件下での溶質-溶媒間水素結合を振動分光から明晰に評価した。これら一連の研究過程で、N, N-ジメチル-p-ニトロアニリンにおいて $\text{NO}_2$ 伸縮振動モードの共鳴ラマン振動数に励起波長依存性があらわれること発見し、溶液系の特徴である溶媒揺らぎとの関連性について詳細に検討している。

イオン液体の溶媒和については、ジフェニルシクロプロペノンをプローブ分子としてその $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動の評価により、イオン液体のアクセプターナンバーをはじめて決定することに成功している。典型的なソルバトクロミズムをしめすフェノールブルー分子の $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動モードの測定をおこない、その振動数シフトがイオン液体に特有な溶媒効果としてイオン液体の電荷数密度により決定されることと、またラマンバンド幅と吸収ピークの相関にイオン液体中における特殊な

揺らぎが反映されることを見出している。

## 論文審査の結果の要旨

超臨界水や超臨界アルコールなどの高温、高圧の水素結合性の流体、ならびにすべての分子がイオンから構成されるイオン液体は現在もっとも着目されている反応媒体である。これらの溶媒はいずれも従来化学反応に用いられてきた溶媒にはない特異な性質をもっており、このような流体中で溶質分子がどのように溶媒和されているかを解明することは非常に意義深い。しかしながら、従来の研究の多くは溶質分子の電子遷移スペクトルに着目したものであり、そこからは溶質分子の官能基に特異的な溶媒効果を引き出すことは困難であった。申請者は本研究において共鳴ラマン分光法をこれらの流体に適用することによって研究の新たな側面を切り開いたといえる。

学位論文の主要部分をなす超臨界水の研究においては、申請者はあらたに高温・高圧流体中での共鳴ラマン分光を含む種々の分光測定が可能なシステムの開発をおこなった。これまで超臨界水の分光研究が立ち遅れてきたのは、簡便な高温・高圧分光セルが存在しなかったためであり、申請者の開発したシステムは高度なレーザー分光を可能とする非常に精度の高いものである。このシステムを用いて、典型的なソルバトクロミズムを示す分子である p-ニトロアニリンを対象として、官能基である NO<sub>2</sub> 伸縮振動ならびに NH<sub>2</sub> 伸縮振動に由来するラマンバンドをひろい温度、圧力領域にわたって測定を行っている。その結果 NO<sub>2</sub> 伸縮振動については、電子遷移とは明らかにことなる温度・圧力依存性を見出した。Gaussian03 を用いた電子状態計算の結果から、スペクトル変化が溶媒効果によるアミノ基とベンゼン環のなす二面角の変化によっておもに引き起こされる、すなわち分子の構造が温度、圧力によって変化していることに起因すると説明している。さらに超臨界アルコール中における NH<sub>2</sub> 伸縮振動モードの観測により、超臨界条件下においても溶質・溶媒分子間に水素結合が強く残っていることを示し、従来のソルバトクロミズムで言われてきたことを否定する事実を明らかにした。以上の結果は振動分光ならではの発見であり、本研究の超臨界水や超臨界アルコール中での溶媒和の研究に果たした役割は非常に高い。またこれまで一例しか報告されていなかった共鳴ラマン振動数の励起波長依存性を別の分子で発見しており、詳細な検討を加えている。

イオン液体についてはまだ分光学的研究が少なかった時期に、ラマン分光を活用して、イオン液体のアクセプターナンバーを決定している。さらに、ソルバトクロミズムを示す分子の振動スペクトルの解析から、イオン液体の極性が概して電荷数密度により決定されることと、またイオン液体中での振動数の揺らぎが通常の液体とはことなる原理に支配されていることを明らかにしており、研究の意義は高い。

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。