

博士学位論文審査要旨

2021年1月23日

論文題目： Time-resolved Spectroscopic Study on Fundamental Chemical Reactions
in a Unique Class of Solvents
(時間分解分光法による化学反応素過程の研究：超臨界流体からイオン
液体まで)

学位申請者： 藤井 香里

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 木村 佳文

副査： 理工学研究科 教授 加藤 将樹

副査： 学習院大学大学院自然科学研究科 教授 岩田 耕一

要 旨：

溶質分子の化学反応素過程に対して、溶媒は平衡論的および動的な効果を与える。本研究ではユニークな反応場として水や有機溶媒とは区別される、超臨界流体とイオン液体を対象に、時間分解レーザー分光と分子動力学計算、理論的解析を行い、その特異性を明らかにする試みをおこなったものである。本論文は5章から構成される。第1章は序論であり、これまでの超臨界流体やイオン液体に対する溶媒効果の研究が解説されている。第2章と3章では、溶質・溶媒間のプロトン移動(PT)反応が議論されている。第2章では、超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノール中でのシアノナフトールのPTのダイナミクスを超高速度時間分解蛍光測定により評価し、スペクトルの詳細な解析からPTの速度定数を決定している。得られた速度定数に対し、溶媒のKamlet-Taftパラメータを用いて評価したところ、常温・常圧のメタノールを境にして水素結合受容能と分極率の競争的な効果で反応速度が説明できることを明らかにしている。第3章ではプロトン性イオン液体(PILs)を溶媒として用い、同様の時間分解分光による測定からシアノナフトールのPT反応を評価している。その結果アニオン種の酸性度の違いによって反応スキームが大きく異なることを明らかにし、PILs固有の反応中間体を見出すことに成功した。第4章、第5章ではイオン液体中でのジスルフィド化合物の光解離反応を対象とした分光測定を行っている。第4章では、光解離で生成するチルラジカルの電子基底状態と電子励起状態における溶媒和ダイナミクスを過渡吸収分光法と時間分解蛍光法をもちいることによりそれぞれ評価し、電子状態によって観測される溶媒和ダイナミクスが異なることを明らかにした。モデル光解離過程に対し、分子動力学計算による評価を行い、光解離にともなう溶媒和構造の変化がこの違いに関与していることを明らかにした。第5章では光解離で生成するチルラジカルの再結合過程を考察している。溶媒のかご効果を取り入れた理論モデルによる再結合過程のモデルシミュレーションを行い、溶媒のケージが光解離の初期における再結合を促進していることを定量的に明らかにした。

以上のように、本論文は超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノールとILsを題材に、溶液中における溶質分子の化学反応素過程を最先端の時間分解分光測定と計算化学によって評価し、平衡論的、動的な溶媒分子の効果を議論している。これらの研究成果はこの分野の発展に多大な貢献をなすものである。よって、本論文は博士(理学)(同志社大学)の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2021年1月23日

論文題目： Time-resolved Spectroscopic Study on Fundamental Chemical Reactions
in a Unique Class of Solvents
(時間分解分光法による化学反応素過程の研究：超臨界流体からイオン
液体まで)

学位申請者： 藤井 香里

審査委員：

主査： 理工学研究科 教授 木村 佳文

副査： 理工学研究科 教授 加藤 将樹

副査： 学習院大学大学院自然科学研究科 教授 岩田 耕一

要 旨：

本論文提出者は、本学大学院理工学研究科博士課程（前期課程）を2018年3月に修了している。本論文の主たる内容は、物理化学系の学術誌に掲載され（*J. Phys. Chem.* 2 編、他一編投稿中）十分な評価を受けている。

2021年1月23日午後2時から学術講演会が開かれ、一時間にわたって提出者の講演が行われた。その後、審査委員を含む参加者から30分にわたって種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により、十分な理解が得られた。講演会終了後、審査委員により、イオン液体や超臨界流体の不均一構造と反応のかかわりや解析に用いたパラメーターの導出法など、学位論文に関連した内容について試問が行われたが、提出者の解答により十分な学力が確認できた。提出者はこれまで第一著者として英語による論文発表をおこなっており、また国際会議における英語による口頭発表も数回こなしている。学内における語学試験にも合格しており、十分な語学能力を有すると認められる。

よって、総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目：Time-resolved Spectroscopic Study on Fundamental Chemical Reactions
in a Unique Class of Solvents
(時間分解分光法による化学反応素過程の研究：超臨界流体からイオン
液体まで)

氏名： 藤井 香里

要旨：

溶液中においては、溶質は多数の溶媒分子に取り囲まれている。溶質分子の化学反応素過程を考える場合、溶媒分子による反応の平衡論的、動的な効果を考える必要がある。前者は溶媒和による反応の始状態、遷移状態、終状態のエネルギーの変化があげられ、溶媒の極性や水素結合能を表すパラメータや分子論的には分布関数などを使って議論できる。後者には反応過程で溶質分子の構造や電荷分布が変化することに応じて周囲の溶媒分子がダイナミックに応答し、反応収率、反応機構を支配する効果があげられる。レーザーを用いた超高速分光手法の発展とともに溶液中でのこれらの過程を実験的にとらえることが可能となった。

溶媒効果に関するレーザー分光をもちいた分子論的な研究は1990年代から盛んにおこなわれ、分子運動の果たす役割などが解明されてきた。本研究で取り扱うのは、ユニークな反応場として水や有機溶媒とは区別される、超臨界流体とイオン液体である。これらの溶媒における溶媒効果も多くの研究が進められつつあるが、多くの課題が残されている。そこで、本研究ではこれらの溶媒群における化学反応素過程について、時間分解レーザー分光と分子動力学計算、理論的解析を行い、その現象を明らかにする試みをおこなった。

本論文は第1章の序論に始まり、第2章から第5章にかけて溶質分子の化学反応素過程、光物理過程を時間分解分光測定によって実験的に評価し、理論的考察も交えて溶媒分子がどのように各過程に関与するのかを議論する。

第2章と第3章では、溶質・溶媒間のプロトン移動(PT)反応を題材とした。PT収率とPT反応速度定数を溶質分子として用いたシアノナフトール類の定常蛍光スペクトル、時間分解蛍光スペクトル測定により評価し、溶媒の水素結合能や分極率などのパラメータを用いて議論した。シアノナフトール類は、代表的な Photoacid であり、電子励起状態において酸性度が上昇するために励起状態 PT 反応が進行する。プロトン解離の前後(ROH*体、RO*体)で異なる位置に蛍光バンドが観測されるため、蛍光スペクトルの測定により励起状態での PT 反応収率や反応速度を議論できる。

第2章では、超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノールを溶媒として選択した。温度と圧力がともに臨界点以上の領域をさす超臨界状態においては、圧力の微小変化によって密度の値を稀薄な状態から液相に近い値まで連続的に変化させることができ、密度の関数である拡散係数や誘電率などのパラメータを圧力変化によって制御できる。反応溶媒として超臨界流体をながめると、このような物理量の変化によって溶質分子の化学反応素過程のカイネティクスがどのように変

化するのは興味深い。本章では、水素結合性の超臨界流体における溶質・溶媒間 PT 反応のカイネティクスが温度、溶媒密度でどのように変化するのかということに着目した。高温・高圧のメタノール(臨界温度: 512 K、臨界圧力: 8.09 MPa)を用い、30 MPa の定圧条件で温度を常温から 543 K まで変え、5、8-ジシアノナフトール(DCN₂)の時間分解蛍光スペクトルを測定し、溶質・溶媒間 PT 反応を評価した。高温条件では、反応物の拡散運動が PT 反応速度に影響する。そこで、PT 反応後生成する RO*体からのプロトン戻り反応を反応スキームに含めて解析し、反応速度を決定した。各溶媒における PT 解離速度を、溶媒の Kamlet-Taft パラメータを用いて評価したところ、常温・常圧のメタノールを境にして水素結合受容能(β)と分極率(π^*)の競争的な効果で反応速度が説明できることがわかった。

第 3 章ではプロトン性イオン液体(PILs)を溶媒として用い、同じ反応系を検討した。PILs は酸(AH) 塩基(B)の中和反応により合成され、溶液中にプロトン受容体(A)、供与体(BH⁺)が共存することから新しい酸・塩基反応溶媒として注目されている。これまで、PILs 中におけるカチオン・アニオン間 PT については多くの研究例があるが、溶質・PILs 間の PT 反応を実時間観測した例はほとんどない。ここでは、アニオン種の酸性度が異なる 3 種類の PILs (アニオンの共役酸の pK_a が小さい順に、[N₂₂₂H][CF₃SO₃], [N₂₂₂H][CH₃SO₃], [N₂₂₂H][CF₃COO])を溶媒として用い、酸解離定数の異なる 2 種類のシアノナフトールを用いて PT 反応収率と反応速度を評価することで、溶質・溶媒間 PT について新たな反応機構を発見することを目的とした。PILs のアニオンの多くは強酸の共役塩基であるため、第 2 章で用いた種々のアルコール類よりも高い水素結合受容能を有する。第 2 章、第 3 章を通して、溶媒の水素結合能による PT 反応カイネティクスの系統的理解を目指した。測定の結果、PILs のアニオンの共役酸の酸性度の違いによって反応経路が大きく異なることが分かった。特にいくつかの溶質・PILs の組み合わせにおいては、これまで報告例のなかった新規蛍光バンドが観測された。時間分解蛍光スペクトルを速度論的に解析した結果、溶質分子からのプロトンを PILs のアニオンが受け取る際に形成される PT 反応の中間体に由来する蛍光バンドであることを明らかにした。

イオン液体(ILs)に代表されるような粘度の高い溶媒の場合、化学反応素過程での溶質分子の構造変化や電荷分布の変化にともなう周囲の溶媒分子のピコ秒～ナノ秒スケールの応答が全体の反応速度に影響する。第 4 章では、このような溶媒和ダイナミクスにフォーカスした。溶媒和ダイナミクスに関する研究は超高速分光測定手法の発展とともに盛んに行われてきた。ILs の溶媒和ダイナミクスの研究も数多く存在し、アニオン、カチオンの回転、並進拡散運動による再配向過程がピコ秒から数百ナノ秒の時間スケールで進行することが分かっている。さらに ILs は、カチオンがもつアルキル炭素鎖によって、サブナノメートル程度の周期的な液体構造を示すことが知られている。この液体構造は、カチオン、アニオン間のクーロン相互作用によって維持されているが、液体のゆらぎにともなって構造緩和が起こることが期待される。本章では、ILs のもつ特異な液体構造に由来する構造緩和の過程を、溶質分子の光解離反応によって誘起される溶媒分子の応答を観測することによってとらえることを企画した。光照射によって分子内の結合が解離する分子として、ジスルフィド化合物 (bis-(*p*-aminophenyl)disulfide, BPADS)を用いた。BPADS は UV 光の照射によってジスルフィド結合が開裂し、チルラジカル(*p*-aminophenylthylradical, PAPT radical)のペアが生成する。反応によって極性と体積の異なる分子が生成するため、周囲の溶媒は大きく配向することが予想される。この過程を、光解離後の溶液の吸収スペクトルを測定するこ

とで評価した。さらに、生成する PAPT radical は発光性である。光解離後、別の光パルスを照射し PAPT radical を電子励起状態へ光励起することで、ラジカルの電荷分布が変化し周囲の溶媒を再度配向させることができる。このように、光解離反応、光励起によって溶媒の配向変化を誘起し、溶質分子の基底状態、電子励起状態両方における溶媒和ダイナミクスを観測した。光解離後の吸収スペクトルのピーク位置は、解離後時間とともに低エネルギー側にシフトした。これは解離生成物に対して溶媒が再配向することで溶質分子のエネルギー緩和過程が進行する一般的な溶媒和ダイナミクスである。一方、PAPT radical の電子励起状態においては、発光スペクトルのバンド位置は時間とともにほとんどシフトしないという、特異な溶媒和ダイナミクスが観測された。様々なアルキル鎖長のイオン液体で検討したところ、こうした現象は普遍的に観測されることも明らかにした。これらの実験結果を分子動力学計算によって考察し、励起状態における実験結果は光解離反応に特有の溶媒和過程であると結論付けた。

第5章では、第4章にて取り上げた光解離反応後のラジカル対の反応過程について深く掘り下げ、実験結果を理論的手法によって考察した。溶液中においては、光解離によって生成したラジカルペアはただちに溶媒が形成するかごとりかこまれ、いくらかの割合で再結合反応によってもとの親分子に戻る。特に粘度の高い ILs 中では、ラジカルペアがケージから抜け出す過程は第4章にて考察したラジカルへの溶媒和過程と競争する。本章では、前述した光解離反応後の吸収スペクトルから得られる、スペクトル積分値の時間変化を詳細に解析し、ILs 中における再結合反応の収率とダイナミクスを考察した。ラジカル対の再結合反応が例として挙げられる溶液中の二分子反応ダイナミクスは、実験、理論の両面で盛んに研究されてきたテーマである。理論的には、溶液中の再結合反応は反応半径まで反応分子が拡散する過程を拡散方程式で記述した拡散律速モデルで解釈されてきた。しかしながら ILs 中においては、解離直後に ILs による溶媒のケージの中で急速に再結合が進むことを表した実験結果が得られた。これは単純な拡散方程式より導かれるラジカルの生き残り収率では再現できず、溶媒和によってラジカルペアがかごの中にトラップされる効果を含めたモデルを考案する必要があるがあった。1-2 kJmol⁻¹ の深さの井戸型ポテンシャルを溶媒のケージ効果として拡散方程式の中に組み入れ、そこから導出される生き残り収率を表す式をモデル式として用いたところ、実験結果のおおよそすべての時間領域をモデル式によって合わせることができた。

以上のように、超臨界状態をふくむ高温・高圧メタノールと ILs を題材に、溶液中における溶質分子の化学反応素過程を時間分解分光測定によって評価し、平衡論的、動的な溶媒分子の効果を理論的手法も交えて議論した。これらの結果は、目的とする溶媒分子のふるまいをとらえるための適切な反応系の選択、分光計測手法を組みあわせることによって明らかとなったものであり、ILs、超臨界流体の反応場としての新たな可能性を切り開くと考える。