

別紙 1 - 1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 間部 拓哉

論 文 題 目

イオン液体中における金属錯体間の電子移動反応の観測に基づく電荷を有する金属錯体の近傍におけるイオン液体の緩和挙動の研究

論文審査担当者

主 査	名古屋大学物質科学国際研究センター	准教授	工学博士	高木 秀夫
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教 授	理学博士	渡辺 芳人
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教 授	博士(工学)	田中 健太郎

論文審査の結果の要旨

この研究は、イオン液体中における遷移金属錯体どうしの電子移動反応を観測し、電子移動反応理論に基づいて活性錯合体の近傍におけるイオン液体の存在状態を検討した初めての例である。金属錯体はイオン液体中で不安定なため、これまで交差反応を直接観測した例はない。用いた錯体は亜鉛テトラフェニルポルフィリン錯体（テトラフェニルポルフィリン = TPP = 5, 10, 15, 20-tetraphenylporphyrin）とコバルトセプルクレート錯体である（セプルクレート = 1,3,6,8,10,13,16,19-octaazabicyclo[6.6.6]eicosane）。イオン液体は陽イオン部位の側鎖長が異なる 1-R-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide で R = butyl, pentyl, and hexyl（それぞれ BMIM, PMIM, HMIM と略する）を用いている。

電気化学的手法に基づく研究から、反応に関与する錯体の酸化状態間のポテンシャル差を求めるとともに、各酸化還元対の酸化還元電位を Born モデルと MSA に基づいてモデル化し、溶存イオン近傍におけるイオン液体の呈する誘電率がバルク誘電率よりも大きく、溶存イオン近傍におけるイオン液体の半径がバルクのイオン液体の半径よりも小さいことを示した。さらに、亜鉛 TPP 錯体とその π カチオンラジカル種との酸化還元電位と亜鉛ポルフィン錯体のリン光測定から得られた光励起三重項状態（1.59eV、一重項状態[蛍光極大は 601 nm]より 0.47 eV 低い）のエネルギーをリン光スペクトル測定（リン光極大は 778 nm）から見積もり、各溶媒中におけるこれら酸化還元系の解析に必要な全てのエネルギーレベルを決定した。

光化学電子移動反応系では亜鉛 TPP 錯体の三重項状態とコバルト(III)セプルクレート錯体間の電子移動反応ならびに、その結果生じた亜鉛 TPP の π カチオンラジカルとコバルト(II)セプルクレート錯体間の逆電子移動反応が観測できることを示した。

前者の反応をコバルト(III)錯体濃度大過剰の擬一次条件下で観測し、各イオン液体中における二次反応速度定数を得ている。速度定数の対数値はバルクイオン液体の粘度に一次に依存していたが、その傾きはクラマースの理論が予測する -1 よりもかなり大きく (-4.1)、イオン液体中での均一系電子移動反応は単純な粘度依存性を示さないことが明らかになった。

コバルトセプルクレート錯体の自己交換反応の内圏活性化エネルギーをアセトニトリル中における自己交換反応の速度定数と光化学反応の速度定数を用いてマーカスの交差関係式によって求め、Ratner-Levine の交差関係式に基づいて各イオン液体中におけるコバルトセプルクレート錯体の自己交換反応の外圏活性化エネルギーを計算した。その値を各イオン液体の Pekar 因子を用いて計算した理論値と比較することによって、バルクイオン液体の Pekar 因子に基づいて計算した外圏活性化エネルギー（BMIM > PMIM > HMIM）が実験から得られた値の順番（HMIM > PMIM > BMIM）と全く逆の傾向を示すことを明らかにした。この順番はフェロセンの電極電子移動反応について得られたものと一致しており、イオン液体はバルクにおいても溶存錯イオンの近傍で解離しており、陽イオン部位の置換基の長さに比例してイオン液体の誘電率が大きくなっていることを明らかにするなど、極めて有用な結果を得ている。本研究はバルクイオン液体の媒質としての挙動を定量的に評価したものであり、その成果はイオン液体中の化学反応と化学平衡の理解に極めて有用である。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。