

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23550098

研究課題名(和文) イオン液体中における光化学反応のシンクロトロン光による構造解析に基づく高効率化

研究課題名(英文) Optimization of photochemical reactions in ionic liquids using structural analyses with synchrotron light

研究代表者

石岡 寿雄 (Ishioka, Toshio)

九州大学・総合理工学研究科(研究院)・助教

研究者番号：60304838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は申請者らが見いだしたイオン液体中における光増感反応のメカニズムをシンクロトロン光を利用した構造解析手法により明らかにし、さらなる高効率化を目指したものである。5年間の研究期間において、光増感剤として機能するポルフィリンの種類、イオン液体の構造、温度を変化させて小角X線散乱を測定したところ、光増感反応が高効率の時に、回転半径10 nm、厚さ2 nm程度の薄い円盤状の会合体を形成していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：This research work is aimed to achieve high performance photosensitized reactions in ionic liquids using the structural analyses with synchrotron radiation. During research activities in five years, various combinations of porphyrins as photosensitizers and ionic liquids were measured with a temperature controlling system. Small-angle X-ray diffraction data showed that disk-like aggregated species were present with rotation diameter of 10 nm and 2 nm thickness when photosensitized reaction rate was higher than other combinations.

研究分野：分析化学

キーワード：光増感反応 小角X線散乱 ポルフィリン イオン液体

1. 研究開始当初の背景

(1)申請者らは従来よりイオン液体の物性に着目し、イオン液体の選択によって、光反応を顕著に促進できる場合があることを見いだした (*Chem. Lett.*, 2009, 38, 358-359). しかしながら、イオン液体の溶媒特性について種々検討したものの、該当の反応を促進する原因を明らかとすることができなかった.

(2)種々の検討の結果、光増感剤として機能するポルフィリンが、イオン液体中のイオン種と従来とは異なる会合体を形成することが紫外・可視吸収スペクトル等の解析により示唆されたが、決定的な証拠は得られなかった.

(3)佐賀県立九州シンクロトロン研究センター (SAGA-LS)内に九州大学専用硬 X 線ビームラインが建設され、申請者らが X 線吸収微細構造 (XAFS)や小角 X 線散乱 (SAXS) の測定系の立ち上げに関与した.

2. 研究の目的

(1)本研究はイオン液体中における光増感剤の凝集構造を解明することを目的とし、九州大学シンクロトロン光利用研究センターにおける研究設備を利用してイオン液体中の光反応系に SAXS による構造解析を組み合わせることにより、光反応と構造との関係を解明することを目的とする.

(2)シンクロトロン光を利用する X 線構造解析による実験と、通常の実験室における光吸収、蛍光、散乱といった光学的実験によりデータを収集し、イオン液体中における構造の知見を得る.

(3)以上よりイオン液体中において光増感反応が高効率で促進される条件を確定し、反応を最適化するとともに、実際の光増感反応に適用する.

3. 研究の方法

(1)シンクロトロン光施設 SAGA-LS 内の九州大学専用ビームライン内に光照射下、イオン液体の小角 X 線散乱を測定可能な測定セルを設計し、設置した (図 1).

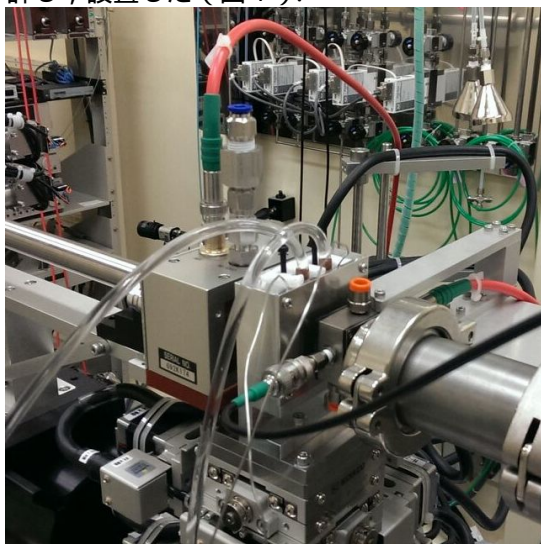


図 1 イオン液体用小角 X 線散乱測定セル

温度を 10 から 60 まで変化させ、X 線散乱を 2 次元検出器により測定することにより得られたデータより、イオン液体中において光増感剤とイオン液体の微小な構造を解析した.

(2)イオン液体として、硝酸エチルアンモニウム (EAN), 硝酸プロピルアンモニウム (PAN), 硝酸ブチルアンモニウム (BAN) を 10 以下の冷環境で合成し、十分に脱水したものをを用いた. 光増感剤としてテトラフェニルポルフィリン (TPP) とフェニル基の 4 位の置換体、テトラキススルフォナートフェニルポルフィリン (TPPS), テトラキスアミノフェニルポルフィリン (TAPP) の 3 種類を用いた. それぞれが中性、アニオン性、カチオン性である. ファイバー光源よりセルに導いた可視光を照射し、励起された光増感剤よりエネルギー移動を受けて発生した 1 重項酸素を 9,10-ジフェニルアントラセン (DPA) により捕捉し、紫外可視吸収スペクトルの変化により 1 重項酸素生成量をモニターした. イオン液体の種類、光増感剤の違いにより、生成量との関係を比較した.

(3)種々の濃度、温度条件において、(2)の 3 種のポルフィリンについて、アルキル鎖の異なるイオン液体中の紫外可視吸収スペクトルを測定し、(1)(2)で得られた結果とあわせて解析を行った.

4. 研究成果

(1)イオン液体中におけるポルフィリン凝集体の濃度は必ずしも高くなく、また周囲との密度コントラストも小さいため、意味のある散乱信号を得るのは困難であったが、複数回にわたる測定セルの設計変更により、図 2 のような 2 次元散乱パターンを得ることが可能となった.

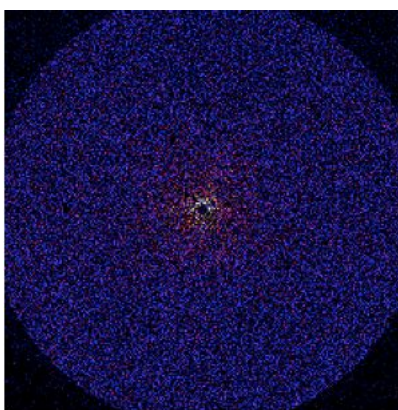


図 2 硝酸エチルアンモニウム中におけるポルフィリン凝集体の小角 X 線散乱

この 2 次元散乱データを中心からの散乱関数としてさまざまな形状を仮定することにより、凝集体のサイズ、形状を解析することが可能となった.

一例としてイオン液体として EAN, ポルフィリンとして 10^{-5}M の TPPS を用いた系に

おいては、回転半径 11 nm、厚さ 2 nm の円盤構造が示唆される結果となった。また他のさまざまな系で散乱を測定した結果、アルキル鎖のより長い系では凝集構造をとりにくいこと、アニオン性のポルフィリンが最も凝集体を生成しやすいことが明らかとなった。(2) 1 重項酸素の発生量を捕捉剤である DPA による吸光度変化により計測した結果、温度が高いほど反応性が下がる結果となった(図 3)。

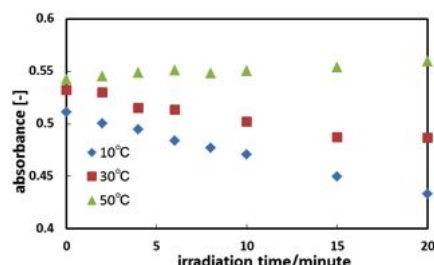


図 3 イオン液体中における光増感反応の温度依存性
イオン液体：EAN, 光増感剤：TPPS

この結果は通常の光反応の温度依存性とは大きく異なる。またイオン液体のアルキル鎖が長くなり、凝集体が形成されない BAN の場合には温度上昇に伴い反応速度が上昇することが確認された。

(3) 紫外可視吸収スペクトルの測定(図 4)による結果、

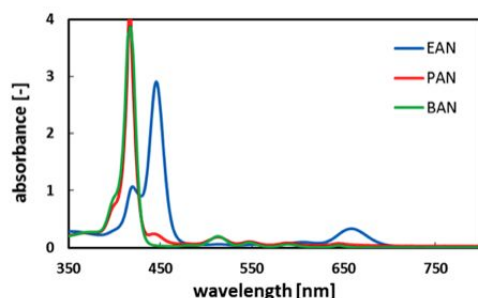


図 4 種々のイオン液体における TPPS の紫外可視吸収スペクトル

同じ硝酸アンモニウム系のイオン液体でも、EAN のみで会合体を示唆する吸収極大が見られた。また温度依存性を測定すると、会合体の吸収極大は 50 以上で消失した。

(4) 以上の結果を総合し、本研究において、申請者らが見いだしたイオン液体中における光増感反応が、円盤状の会合体により促進されているという多数の根拠が見いだされた。会合体の形状および生成条件、また紫外可視吸収スペクトルの波長シフトより、生成した会合体はポルフィリンの末端がイオン液体により結びつくことにより生成しているものと考えられる。1 重項酸素生成量が増える理由として、ポルフィリン分子の自由度が低下し、また立体的に保護されることより励起によって生じた 3 重項状態の寿命が伸びているものと推定される。この推定に対する

根拠は 3 重項状態の励起寿命の測定を行うことで確定させていく予定である。

以上、本研究の結果は光増感剤の会合体を形成する条件(イオン液体におけるカチオン、アニオン、光増感剤の電荷)を選択することで効率的に光増感反応を設計可能となることを初めて明らかにした結果である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

K. Tomita, T. Ishioka, A. Harata, Introduction of a disulfide bond as a key element of acyclic bis-thiourea-type anion receptors, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 2014 年, 87 巻, 425-434.

DOI:10.1246/bcsj.20130267

T. Ishioka, K. Tomita, T. Morimoto, A. Harata, Photoionization Threshold Measurement of Porphyrin Derivatives at the Water Surface, *UVSOR Activity Report*, 査読無, 40 巻, 2013, 72-72.

吉岡 聡, 石岡 寿雄, 九州大学ビームライン(SAGA-LS BL06)の建設と概要, 放射光, 査読有, 2012, 184-189.

K. Tomita, T. Ishioka, A. Harata, Development of an Anion Probe: Detection of Sulfate Ion by Two-Photon Fluorescence of Gold Nanoparticles., *Anal. Sci.*, 査読有, 28 巻, 2012 年, 1139-1144.

DOI: 10.2116/analsci.28.1139,

[学会発表](計 6 件)

梶原 崇史, 石岡 寿雄, 原田 明, 「イオン液体中におけるポルフィリン凝集体構造の小角 X 線散乱による解析」, 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 9 日, 九州大学(福岡県, 福岡市)。

石岡 寿雄, 川原 嗣史, 原田 明, 「アントラキノン誘導体の表面修飾によるアミノ酸分析手法の開発」, 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 9 日, 九州大学(福岡県, 福岡市)。

斎藤 賢吾, 富田 健太郎, 石岡 寿雄, 原田 明, 「硫酸イオンレセプター分子を修飾した金ナノ粒子の X 線吸収微細構造解析」, 日本分析化学会第 63 年会 2014 年 9 月 19 日, 広島大学(広島県, 東広島市)。

梶原 崇史, 石岡 寿雄, 原田 明, 「イオン液体中ポルフィリン凝集体構造の温度依存性の小角 X 線散乱解析」, 第 51 回化学関連支部合同九州大会, 2014 年 6 月 28 日, 北九州国際会議場(福岡県, 北九州市)。

安田 大佑, 石岡 寿雄, 原田 明, 「電極表面単分子膜/溶液界面をテンプレートとしたアミノ酸の光学異性体検出手法の開発」, 第 72 回分析化学討論会, 2012 年 5 月 20 日, 鹿児島大学(鹿児島県, 鹿児島市)。

(招待講演) 石岡 寿雄, 「佐賀 LS における九州大学硬 X 線ビームラインの設置とシンクロトロン光を利用した物性解析, 材料評価の概況」, 第 47 回 X 線分析討論会, 2011 年 10 月 28 日, 九州大学 (福岡県, 福岡市).

〔その他〕

ホームページ等

http://www.mm.kyushu-u.ac.jp/lab_07

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石岡 寿雄 (ISHIOKA, Toshio)

九州大学・大学院総合理工学研究院・助教

研究者番号: 60304838