

(様式第5号)

発光性イオン液体の局所構造解析 Analysis of local structure of emissive ionic liquids

楊井伸浩・久光翔太
Nobuhiro Yanai, Shota Hisamitsu,

九州大学大学院工学研究院応用化学部門
Department of Chemistry and Biochemistry, Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

発光性のイオン液体(ILs)中のナノ構造情報を得るために、様々なILsに対してX線回折測定を行った。分子構造を系統的に変化させた種々のILsの回折パターンを比較することで、カチオンが有するアルキル鎖長の短縮に伴い、低角側のピーク位置がシフトすることが確認できた。カチオン種の変更により液体中の構造をコントロールすることが可能であると示唆された。

(English)

X-ray diffraction measurements were conducted on several types of fluorescent ionic liquids (ILs) to collect information about nano-structure in ILs. Diffraction peak at low angle which is correlated to ion-ion distance in ILs showed a shift by changing the alkyl chain length of cations. This result indicates that nano-structure in ILs can be controlled by changing the cation species.

2. 背景と目的

ILs中にナノスケールの秩序構造が存在することは近年報告されているが、このようなナノ構造を機能発現の場として利用した例は非常に少なく、特に光・電子物性と関連付ける試みは全くなかった。

本研究では、 π 平面を有した光機能性部位を分子構造に組み込んだ種々の新規発光性ILsを合成し、液体中の構造情報を光物性と関連付けて評価する。液体中のナノ構造の形成を駆動力として π 平面部位同士の相互作用を誘起し、光機能性部位をILs中に配列させて効率的な励起子の拡散を達成することが目的である。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

合成した様々なアルキル鎖長を有するILsに対し、放射光を用いたX線回折測定を行った。ガラス基板上にILsを滴下して作製した液滴を試料とし、2次元検出器（PILATUS）を用いてX線回折パターンを測定した。実験はHe雰囲気下にて常温で行い、放射光の光源には15 keV (0.8267 Å)のものを用いた。

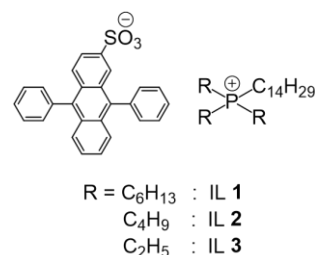


図1 用いたILsの分子構造

4. 実験結果と考察

本研究で用いる発光性 ILs は、いずれも低角側にブロードな回折ピークを示した。この領域に現れる回折ピークは、ILs 中に存在するイオン種が形成したネットワーク構造やドメイン構造同士の距離を反映すると考えられている。 π 平面を有する発光性 ILs 中においてもナノ構造が形成されうるということを明らかにした結果となった。

さらにカチオンのアルキル鎖長の変更に伴い、このピークの強度や位置について変化が見られた。最もアルキル鎖の短い IL 3 については、本来のピーク位置よりも大幅に低角側にシフトし、さらに高角側に新たなピークが現れ、ほかの ILs とは全く別の様相を示した。IL 3 におけるナノ構造は他の ILs とは異なる形態を有していることが示唆された。

IL 3 は常温では準安定な過冷却液体相であるため、刺激により結晶化を促し、結晶化させた粉末についても同様の測定を行うことができた。これにより得られた結晶相での回折パターンと、液体状態でのブロードなパターンには類似性が見られた。液体状態における分子の配列は結晶構造を反映していることが示唆された。

5. 今後の課題

今回の結果から、分子構造の変更により発光性 ILs 中での分子の集合様式を変化させることが可能であることが分かった。励起子の拡散という観点からは分子間の軌道の重なりを考える必要があるため、ILs 中での分子配列を詳細に理解することが不可欠である。そのため、回折パターンを pair distribution function (PDF) 解析により動径分布関数へと変換し、原子間距離の相関を得ることを今後は試みたい。これにより、構成イオンに特徴的な硫黄 S やリン P の関わる原子間距離を見積もることができ、より詳細に分子の集合環境を理解できると考えられる。

6. 参考文献

“Nanostructural Organization in Ionic Liquids” José N. A. Canongia Lopes and Agílio A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 3330-3335

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1. “Recent emergence of photon upconversion based on triplet energy migration in molecular assemblies” Nobuhiro Yanai,* and Nobuo Kimizuka* *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 5354-5370. (Invited Review)
2. “Photon Upconverting Ionic Liquids: Effective Triplet Energy Migration in Contiguous Ionic Chromophore Arrays” Shota Hisamitsu, Nobuhiro Yanai,* and Nobuo Kimizuka* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11550-11554.

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

- ・ イオン液体
- ・ ナノ構造
- ・ 励起子拡散

9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2016年度実施課題は2018年度末が期限となります)。長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2018年 3月)

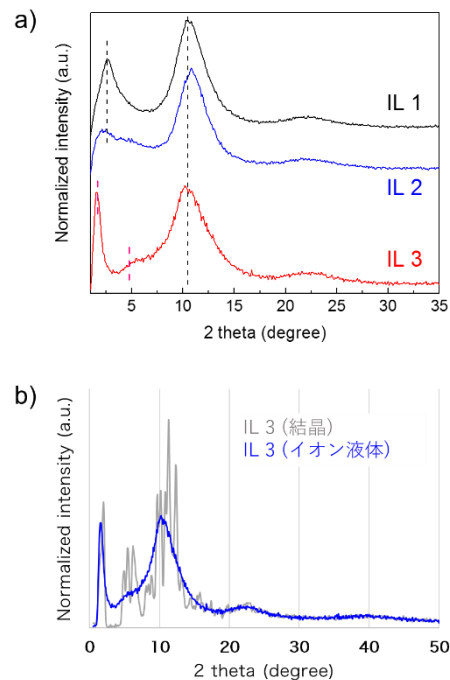


図 2 a) 得られた回折パターン. b) IL 3 の結晶状態と液体状態での回折パターン.