

(様式第5号)

発光性イオン液体の X 線構造解析 X-ray structural analysis 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、ILs に対して X 線回折測定を行った。ILs とイオン結晶の回折パターンを比較することで、イオン液体の構造について知見を深めることができた。イオン液体状態においても2次元的な配列を保持しているという興味深い結果を得ることが出来た。

(English)

X-ray diffraction measurements were conducted on 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 compared with that of ionic crystals. This result indicates that the ILs contain the unique two-dimensional structural order.

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。特に今回はイオン液体状態とイオン結晶状態を比較することにより、イオン液体状態の構造情報に更なる知見を得ることを目的とした。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

アルキル鎖長が非対称なIL3（図1）に対し、放射光を用いたX線回折測定を行った。ポリイミドキャピラリーの中にイオン液体又はイオン結晶を入れたものを試料とし、デバイ・シェラーカメラを用いて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。

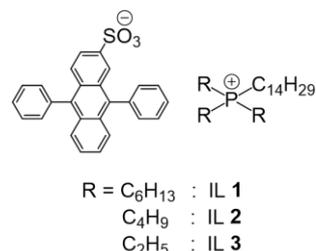


図 1 用いた ILs の分子構造

4. 実験結果と考察

イオン結晶とイオン液体で得られた回折パターンを図2に示す。イオン結晶中で特徴的なピークが低角側 ($d = 23.7 \text{ \AA}$) に得られ、これは単結晶構造解析の結果より2次元層状構造の層間距離に対応すると帰属できた。このイオン結晶のサンプルを一度融点以上に加熱し、室温に戻して過冷却のイオン液体状態として測定を行ったところ、イオン結晶で見られた低角側のピークがイオン液体状態でも確認され、また低角側のピークがイオン結晶と比べて更に低角へとシフトした ($d = 29.6 \text{ \AA}$)。この結果はイオン液体状態においても2次元的な配列が保たれていることを示唆している。

これまでイオン液体の局所的な秩序構造に関しては多くの議論がなされてきたが、2次元的な配列に関しては我々が探した限り報告されていない。すなわち、イオン液体が形成する秩序構造において全く新しい方向性を示すことが出来たと考えている。更に、イオン結晶状態と比較して低角のピークがより低角側にシフトしていたことは、融解により密度が下がり、周期構造が膨張したためと考えられる。

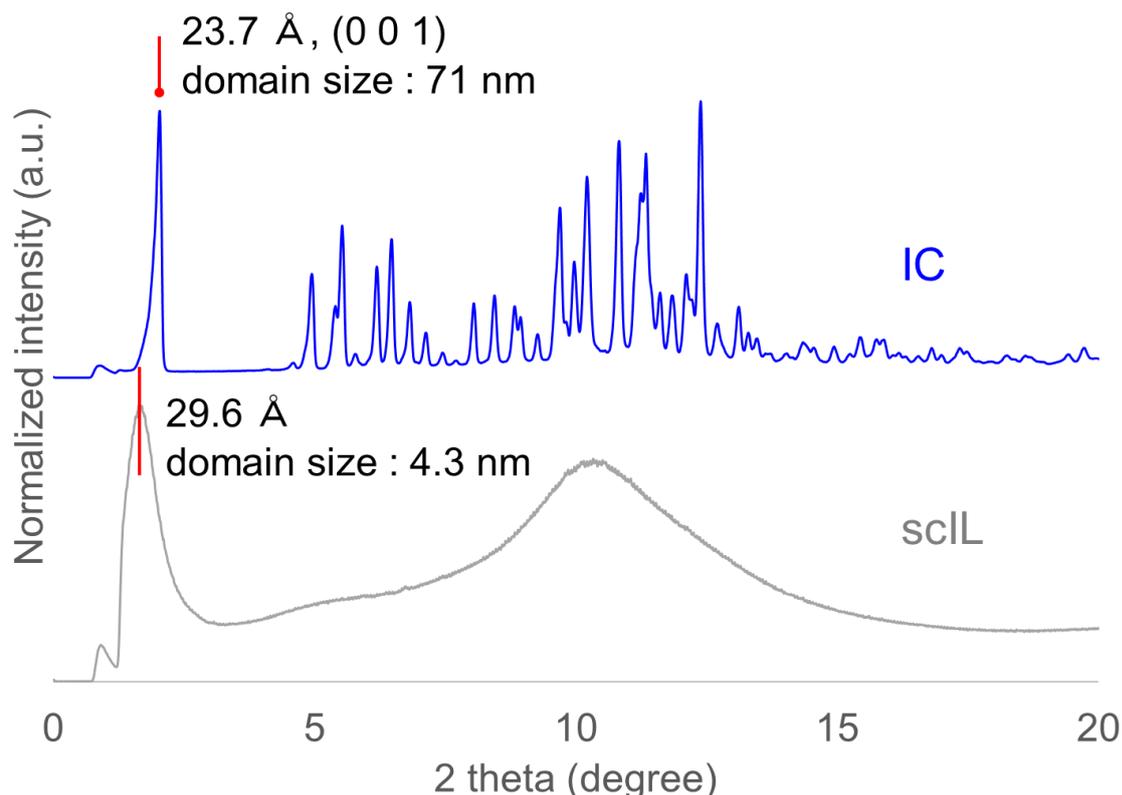


図2 イオン結晶 (上) とイオン液体 (下) の X 線回折パターン

5. 今後の課題

今回の結果から、イオン液体状態においてもイオン結晶中と同様の2次元的な配列が保たれているという非常に興味深い結果を得た。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で、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(2017年度実施課題は2019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)