

1P072

イオン液体中における酸素分子拡散と一重項酸素 ($^1\Delta_g$) の寿命

(東工大院理工) 河合明雄、塩崎雄大、赤井 伸行、渋谷 一彦

【序】イオン液体は粘性やイオン強度が非常に高く、種類によっては水素結合も生じるため、溶媒としての性質が従来の有機溶媒とどのように異なるか大変興味深い。このようなイオン液体中の化学反応や緩和現象を理解するためには、溶質分子への溶媒和機構や溶質拡散ダイナミクスを研究する必要がある。我々はこれまで、イオン液体中の溶質の回転や並進拡散の EPR 法による計測と拡散理論による考察[1]、溶媒和構造の分光学的な研究[2,3]を行ってきた。その結果、高い粘度が原因で Stokes-Einstein-Debye モデルのような汎用の回転理論が必ずしも成り立たない場合があることを実験的に見出した。従来のトルエンやエタノールのような有機溶媒では比較的小さな分子の挙動を考察すればよいが、イオン液体ではイオンペアという大きなユニットでの振る舞いも考慮に入れる必要がある。このような場合、溶質の拡散ダイナミクスでは溶媒中の隙間に留意する必要があると予測される。これまで我々は六員環やポルフィリンのような大きな有機分子を溶質として研究してきた。本研究では隙間の効果がより顕著になると考えられる小さな二原子分子を対象とし、その一例として酸素分子の並進拡散や励起状態 $^1\Delta_g$ の緩和と溶媒和の関係を議論する。

【実験】一重項酸素の寿命は 1270nm のりん光を干渉フィルターおよび近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス C7990-11) を組み合わせて時間分解観測し、りん光減衰曲線の解析により決定した。励起光源にはナノ秒 YAG レーザー (532nm) あるいは OPO レーザー (650nm) を用いた。一重項酸素の発生は、メチレンブルーやポルフィリン三重項の溶存酸素への光増感反応で行った。増感剤三重項の経時変化はナノ秒過渡吸収法により観測した。サンプルは全て空気飽和条件で用い、測定は室温にて行った。

【結果と考察】イオン液体 BmimTFSI (図 1) に溶解したメチレンブルーを可視光励起したところ、近赤外波長域に発光が見られた。メチレンブルーは一重項酸素 $^1\Delta_g$ 生成用の光増感剤としてよく用いられる分子で、イオン液体中でも同様に $O_2^1\Delta_g$ が発生したと考えられる。干渉フィルターにより $O_2^1\Delta_g$ 特有の発光ラインである 1270nm 発光のみを観測したところ、図 2 のような立ち上がりと減衰成分を含む経時変化曲線を得た。これより $O_2^1\Delta_g$ の生成と減衰速度を見積もることができる。信号の減衰部分はほぼ単一指数関数で解析でき、解析から寿命を 31 μ s と決定した。信号の立ち上がり時間は、散乱光の影響で明瞭な解析は出来ないが、3 μ s 以内に $O_2^1\Delta_g$ が生成していると推測できる。同じメ

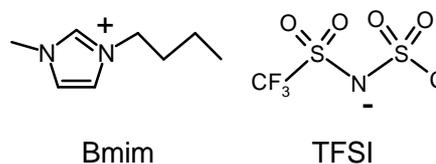


図 1 BmimTFSI の構造

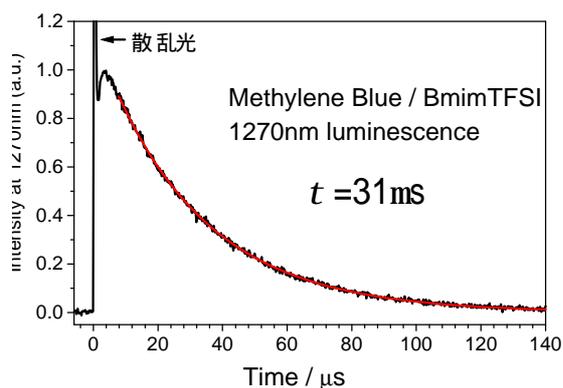


図 2 メチレンブルー光増感で生成した BmimTFSI 中の $O_2^1\Delta_g$ からの発光(1270nm)の経時変化。減衰部分から $O_2^1\Delta_g$ 寿命を決定。

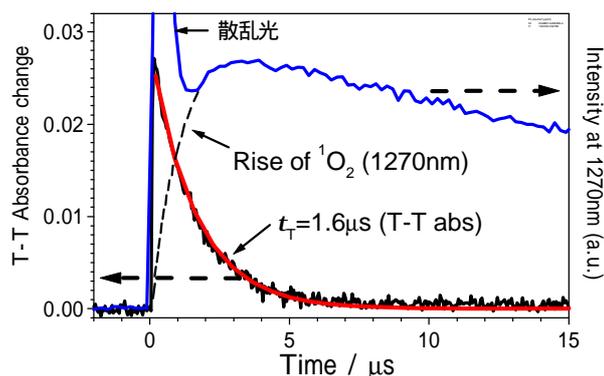


図 3 メチレンブルー-T-T 吸収の減衰曲線と、図 2 の発光経時変化の拡大図。破線は散乱光で観測できない部分のガイド線。

チレンブルーの BmimTFSI 溶液で過渡吸収測定を行ったところ、420nm 付近にメチレンブルー三重項の T-T 吸収が観測された。その減衰は図 3 に示したような単指数関数的な経時変化であり、これより三重項寿命を $1.6\mu s$ と決定した。図 3 には比較のため 1270nm 発光経時変化の同じ時間領域の拡大図を示した。図から明らかなように三重項の寿命は $O_2^1\Delta_g$ の立ち上がり時間と矛盾しないため、メチレンブルー三重項から溶存酸素へのエネルギー移動が起き、 $O_2^1\Delta_g$ が生成したと結論できる。同様の測定はイオン液体 BmimPF₆ に対しても行い、 $O_2^1\Delta_g$ の寿命を $110\mu s$ と決定した。

液相での $O_2^1\Delta_g$ 寿命は溶媒に大きく依存することが知られ、フッ素を多く含む溶媒中では数 $10\sim 1000\mu s$ と寿命が長く、アルコール中や水中では $10\sim 30\mu s$ かそれ以下程度、特に水中では $4\mu s$ 程度と短い。今回用いたイオン液体では、カチオンが Bmim で共通だがアニオンが異なっている。BmimPF₆ ではアニオンの表面がフッ素で覆われているが、BmimTFSI 溶液ではアニオンの両端にフッ素があるのみである。寿命はこれと関連し、BmimPF₆ ($110\mu s$) の方が BmimTFSI ($31\mu s$) より長くなっている。このことは、アニオンのフッ素が $O_2^1\Delta_g$ 寿命に関わっている可能性を示唆している。今後はアニオンの異なる様々なイオン液体中で $O_2^1\Delta_g$ 寿命を測定し、 $O_2^1\Delta_g$ 緩和とイオン液体の溶媒和のかかわりをフッ素の役割や粘度などを基に議論する予定である。

【文献】

- (1) "EPR study on rotational diffusion motion in ionic liquids (ILs): A fractional Stokes-Einstein-Debye law in viscous ILs", Y.Miyake, T.Hidemori, N.Akai, A.Kawai, K.Shibuya, S.Koguchi, T.Kitazume, in preparation ; 三宅、赤井、河合、渋谷、第一回分子科学討論会 3C02 (2007 年度) 仙台。
- (2) A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, *Chem.Phys.Lett.* 2005, 414, 378.
- (3) A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, *Chem.Lett.* 2004, 33, 1464.