

イオン液体中の一重項酸素発光 ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) スペクトル

(東工大院理工) ○文字群生, 秀森丈寛, Schamel Debora, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体はカチオンとアニオンのみから構成される常温付近で液体状態をとる物質であり、溶媒として溶質に与える影響が従来の有機溶媒とどのように異なるのかは非常に興味深い。イオン液体はドメイン構造を形成しているとする MD 計算が知られており、イオン液体中の化学反応や緩和過程を理解するためにはドメイン構造という大きなユニットでの振る舞いを考える必要がある。このような場合、溶質拡散ダイナミクスでは溶媒中の不均一な隙間構造が重要となると予測される。そこで隙間の効果が顕著となると期待される小さな二原子分子である酸素分子、特に大気雰囲気下での化学において重要な役割を果たす励起状態 $O_2(a^1\Delta_g)$ の緩和に注目した。従来の有機溶媒中では、一重項酸素の緩和は溶媒の分極率と相関があり、特に遷移エネルギーは溶媒の分極率と比例関係にあることが分かっている[1]。本研究では、イオン液体中における一重項酸素の発光 ($a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$) を測定することによって、イオン液体中での一重項酸素の動的挙動に関する知見を得ることを目標とした。

【実験】色素分子 methylene blue (図 1) を用い、可視光増感反応により一重項酸素 ($a^1\Delta_g$) をイオン液体中で発生させた。イオン液体は、カチオンにイミダゾリウム系とアルキルアンモニウム系を、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf_2N^-) と tetrafluoroborate (BF_4^-) を用いた(図 2)。生成した一重項酸素は $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 光遷移に伴う近赤外波長領域のりん光をモニターして観測した。発光は分光器(SOLAR T II MS3500)を通し、近赤外用光電子増倍管(浜松ホトニクス H10330-45)を用いて検出した。励起光源にはナノ秒 Nd:YAG レーザー(532 nm)を用い、測定はすべて室温にて行った。サンプルは空気飽和あるいは酸素ガスバブリングを行い、酸素濃度を調整した。

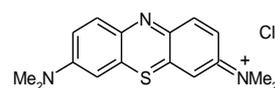


図 1 methylene blue の構造式

【結果と考察】図 3 (a)にイオン液体 $N_{3111}Tf_2N$ 中において測定した発光スペクトルを示す。測定された発光に対して Voigt 型のフィットを行い、ピーク波長は 1272.4 nm、半値幅は約 20 nm と決定した。この発光は、一重項酸素から基底状態への $a^1\Delta_g(v=0) \rightarrow X^3\Sigma_g^-(v=0)$ 遷移に由来するものと帰属した。図 3 (b)には 1270 nm での発光強度の時間変化曲線を示す。信号の減衰は単一指数関数で解析でき、その結果から $N_{3111}Tf_2N$ 中における寿命を 72 μs と決定した。アルカンやアルコール中での一重項酸素の寿命は 10~40 μs 程度であり、 $N_{3111}Tf_2N$ 中では若干長くなることがわかった。他のイオン液体試料に関しても同様に一重項酸素の発光スペクトル測定を行った。図 4

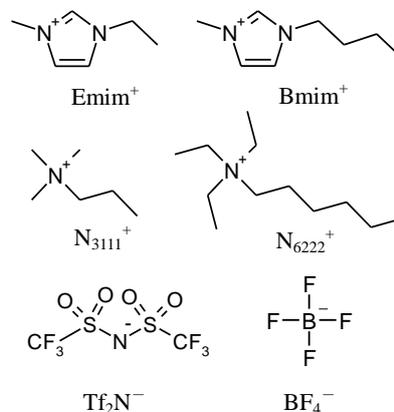


図 2 用いたイオン液体のカチオンとアニオンの構造式

にイオン液体中および、有機溶媒中の発光スペクトルを示した。また表 1 には発光のピーク波数をまとめた。図 4 より発光のピークがイオン液体中でも溶媒によってシフトしていることが分かる。発光のピーク波数は、アルキルアンモニウム系イオン液体の $N_{3111}Tf_2N$ 中ではアルカン中のものに近く、イミダゾリウム系イオン液体の $BmimTf_2N$ ではアルコールに、さらに $EmimBF_4$ はトルエンなどの芳香族に近い値になった。従来の有機溶媒中での研究によれば、一重項酸素の遷移エネルギーは溶媒の分極率と比例関係にある。しかし、今回測定したイオン液体では屈折率の測定より導かれた各イオン液体の分極率がほぼ同じであるにもかかわらず、発光のピーク位置は大きくシフトした。このことは、イオン液体中の場合、溶媒の分極率よりもイオン液体のミクロな構造が一重項酸素の遷移エネルギーにかかわっている可能性を示唆していて興味深い。今後はカチオンやアニオンの異なるイオン液体中で発光スペクトルを測定し、一重項酸素の遷移エネルギーとイオン液体の溶媒和の関わりをイオン液体の構造を基に議論をする予定である。

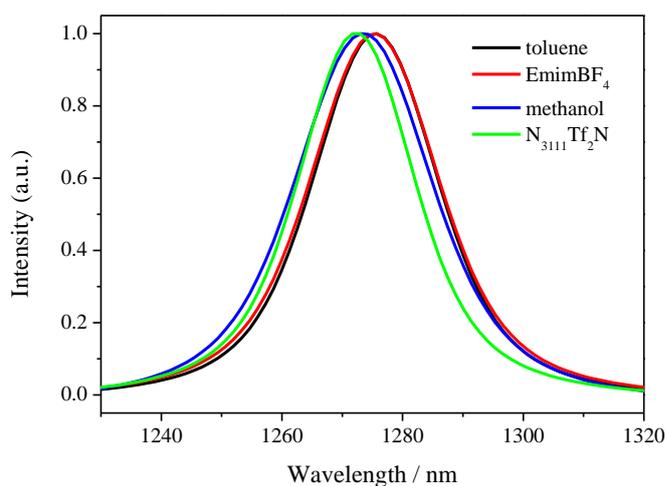


図 4 イオン液体中、および有機溶媒中における発光スペクトル

【文献】

- [1] Wessels and Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99** 17586-17592 (1995)
 [2] E. Furui *et al.*, *Chemical Physics Letters*. **45** 471 (2009)

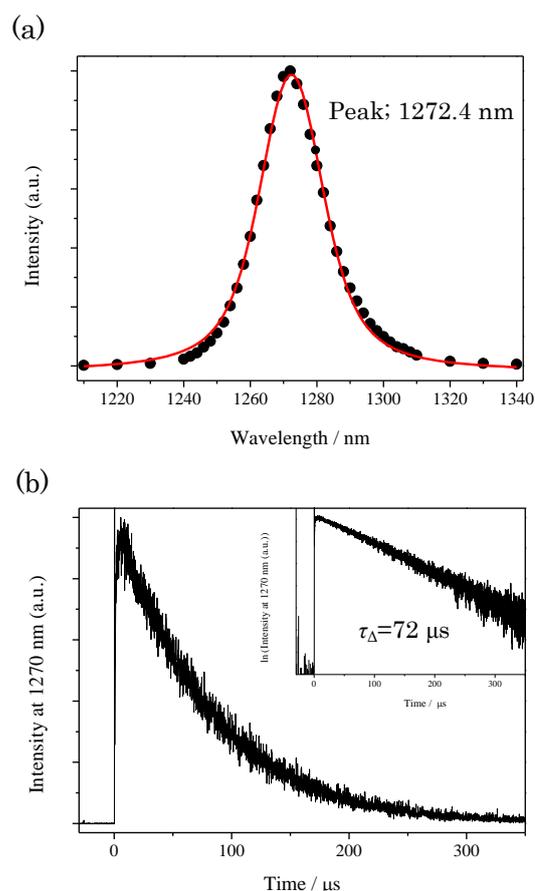


図 3 イオン液体 $N_{3111}Tf_2N$ 中における (a)発光スペクトルと(b)その発光の時間変化

Solvent	$\nu_{max} / \text{cm}^{-1}$
$N_{3111}Tf_2N$	7859
$EmimBF_4$	7840
pentane	7860
methanol	7853
toluene	7839
Gas ^[2]	7882

表 1 一重項酸素発光のピーク波数