

4D16

イオン液体中の三重項消光で生じた $O_2(^1\Delta_g)$ の生成と緩和ダイナミクス

(東工大 理工) 文字群生、秀森丈寛、Schamel, Debora、塩崎雄大、赤井伸行、

○河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、20世紀末に研究上で大きなブレイクがあり、それ以降、広い分野で研究されるようになった新しい液体である。この液体は特異的な物性を多くもち、その原因について様々な計測実験や理論計算が行われている。一般的な分子性液体に比べて粘性が高いことが一つの特徴であり、この性質からイオン液体中の拡散は遅い、すなわち化学反応速度は分子性溶媒中よりも遅い、との見方があった。しかし、計測されたイオン液体中の溶質分子の拡散係数は、粘度を Stokes-Einstein の式に当てはめて計算した値よりも数倍程度大きい [1-3]。そのため、定性的な表現ではあるが、イオン液体中の化学反応は思ったほど遅くない、と認識されている。このような特徴がどのような仕組みでもたらされるのかについては未解明な点が多く、MD 計算で予測されるイオン液体中の極性と無極性ドメインのマイクロ構造をもとに、議論がさかんである。

我々は、イオン液体中の光化学反応ダイナミクスやイオン液体自体のフォトクロミック反応[4]に興味をもっている。このような過程を理解するために、光励起状態の緩和過程として極めて基本的な反応である溶存酸素による消光反応を研究対象とし、酸素分子の溶解や拡散運動、励起状態との衝突錯体形成と錯体内緩和過程、などについて報告してきた。本研究では、酸素による励起状態消光で発生した一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の分散りん光スペクトルやりん光寿命のイオン液体依存性をもとに、酸素分子の拡散や溶解と励起状態緩和の関わりについて議論したい。

【実験方法】イオン液体中での反応速度計測および分光計測では、ナノ秒レーザーによる過渡吸収法、および酸素の励起状態（一重項酸素、 $O_2(^1\Delta_g)$ ）からの近赤外発光の時間分解計測法を用いた。観測対象としては、メチレンブルー(MB)やポルフィリン誘導体のレーザー光励起で生じた三重項が溶存酸素で消光され、 $O_2(^1\Delta_g)$ が生成する一連の反応系を選んだ。励起光源としては、過渡吸収計測では OPO レーザー (657nm ; MB の吸収ピーク波長)、近赤外発光検出では YAG レーザーの第二高調波(532nm)を用いた。サンプルの溶存 O_2 濃度は、任意の混合比の O_2/Ar 混合ガスをバブリングすることで変化させ、様々な O_2 濃度のサンプルに対して三重項寿命を決定した。近赤外分光では、1270nm 付近のりん光を干渉フィルターあるいは近赤外分光器を通し、サブナノ秒の時間応答をもつ近赤外用光電子増倍管 (浜松ホトニクス C7990-11) を検出器として用いた。溶媒には、分子性溶媒の他、イオン液体として [Bmim][anion] (anion= PF_6^- , BF_4^- , Tf_2N^-), [MeBuPyr][Tf_2N^-], $[N_{3,1,1,1}][Tf_2N^-]$ (略称: Chart 1) などを用いた。イオン液体の粘度は、回転型粘度計(Brookfield, DV-II+ Pro)を用いて測定した。

【結果と考察】 Fig 1 は $N_{3111}Tf_2N$ 中において MB 三重項の溶存酸素消光により生じた $O_2(^1\Delta_g)$ の時間分解

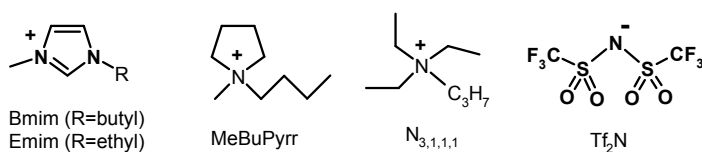


Chart 1 用いたイオン液体の例

近赤外発光スペクトル (a)、およびそのピーク波長で測定した O_2 $^1\Delta_g$ 発光の時間変化 (b)である。スペクトルには 1270nm 付近にピークをもつバンドが現れており、これは O_2 の $^1\Delta_g \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ 遷移によるりん光と帰属した。発光の時間変化は、単一指数関数減衰で解釈でき、寿命はおおよそ 72 μ s であった。早い時間領域では、MB 三重項から O_2 $^1\Delta_g$ が生成する過程が立ち上がり成分として観測された。

O_2 分子のイオン液体中の拡散は、Stokes-Einstein の式による予測よりも数倍速い。その説明として、カチオンのアルキル鎖が作る領域がイオン液体中に存在し、 O_2 がその間隙をぬって移動する機構が提唱されている。 O_2 分子は無極性な溶媒の方が溶解しやすい傾向にあるため、 O_2 分子がアルキル鎖のつくる無極性ドメインに存在しやすいと考えられ、拡散のモデルと合致する。 O_2 が無極性領域に存在することを直接観ることは難しい。しかし、 O_2 $^1\Delta_g$ の場合は、りん光の中心波長 λ_p が溶媒環境に依存することが知られ、分散りん光スペクトル測定から存在する環境の情報を引き出せる可能性がある。今回このよ

うな観点から、様々なイオン液体中で分散りん光スペクトルを測定した。分子性溶媒中では、 λ_p が溶媒の分極率に相関をもつことが知られているが、イオン液体中に関する今回の結果にそのような傾向はみられなかった。むしろ、アニオンの種類に依存する結果が得られた。一般に溶液中の λ_p は気相中に比べてレッドシフトするが、アニオンが BF_4^- のイオン液体の方が Tf_2N^- の場合より大きくするレッドシフトした。このことは、 O_2 $^1\Delta_g$ が極性ドメインのアニオンと相互作用しながら溶存していることを示唆する。寿命に関しても、カチオンの依存性はあまり明確ではなく、アニオンの種類に依存することがわかった。例えば Tf_2N^- のイオン液体中ではりん光寿命が数 10 μ s であるのに対し、 BF_4^- のイオン液体中では 10 μ s 以下程度であった。このように、 O_2 $^1\Delta_g$ は、アニオン近辺に存在し、アニオンの影響で λ_p やりん光寿命が決まることが示唆された。 λ_p や寿命の気相からのずれは、 BF_4^- のイオン液体中の方が Tf_2N^- のイオン液体中よりも大きいいため、 O_2 $^1\Delta_g$ とアニオンとの間の電荷移動のような相互作用が溶媒効果として重要であると推測している。

この他、イオン液体中の三重項が O_2 分子によって消光されて O_2 $^1\Delta_g$ を生成する反応についても過渡吸収測定を行った。その速度定数などについて、イオン液体の溶媒効果をもとに議論する予定である。

【文献】

- [1] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 4815 (2005).
- [2] X-J Huang, E.I.Rogers, C.Hardacre, R.G.Compton, *J. Phys. Chem. B* **113**, 8953 (2009).
- [3] Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **128**, 164514 (2008).
- [4] A. Kawai, D. Kawamori, T. Monji, T. Asaka, N. Akai, K. Shibuya, *Chem.Letters*, **39**, 230 (2010).

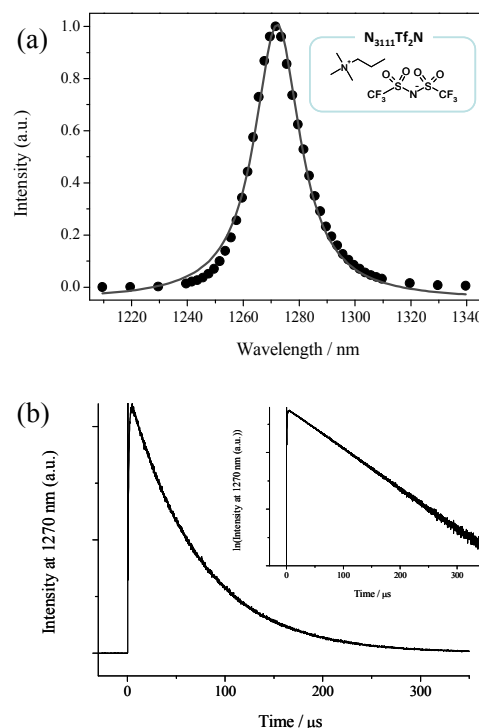


Fig 1 イオン液体中の O_2 $^1\Delta_g$ (a) 時間分解分散りん光スペクトル、(b) その時間減衰曲線。