

光増感によるイオン液体中での一重項酸素の生成量子収率

(東工大院・理工) ○川崎裕伸, 秀森丈寛, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

Quantum yield of singlet oxygen($O_2^1\Delta_g$) formation by photosensitization in ionic liquids(Tokyo Tech.) Hironobu Kawasaki, Takehiro Hidemori, Nobuyuki Aki, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya

【序】イオン液体は、cation および anion からなる室温で液体として存在している有機化合物塩であり、分子性溶媒に代わる新しい溶媒として注目されている。イオン液体は、従来の分子性溶媒とは大きく異なり、構成分子がイオンのみであることや粘性が高いことなど多くの特異性がある。我々は、イオン液体中の反応素過程の理解に興味があり、それを理解するうえで励起状態の緩和過程などを研究している。一重項酸素 $O_2^1\Delta_g$ は代表的な活性酸素の一種で、その緩和過程は広く研究されている。

我々はこれまで、 $O_2^1\Delta_g$ を励起分子のモデルの一つとして着目し、イオン液体中における寿命へのアニオンによる影響などを研究してきた。このような実験では、イオン液体中における光増感で $O_2^1\Delta_g$ を生成させるが、 $O_2^1\Delta_g$ のりん光強度はイオン液体中に依存して著しく強度が異なっていた。また、 $O_2^1\Delta_g$ 生成量子収率は、通常の有機溶媒中では溶媒に大きく依存することが知られている。イオン液体中ではこのような溶媒和効果がどのように異なるか興味深い。本研究では、光増感反応により生成した $O_2^1\Delta_g$ の生成量子収率を分光計測し、 $O_2^1\Delta_g$ 生成過程に対するイオン液体の溶媒和効果に関する知見を得ることを目的とした。

【実験】Chart 1 に用いる試料を示した。イオン液体 Bmim Tf₂N 中に光増感剤であるローズベンガルおよび $O_2^1\Delta_g$ と反応する DPBF を溶かしたものをサンプルとした。光増感反応により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。励起光源には、ナノ秒 Nd:YAG レーザー(532 nm)を用い、測定は室温で行った。また、 $O_2^1\Delta_g$ の生成量子収率は、CW-Nd:YAG レーザー(532 nm)で 5 分間照射した後、DPBF の吸収ピークに対応する 410 nm の吸光度変化をもとに算出した。実験は、暗室および空気飽和のもとで行った。

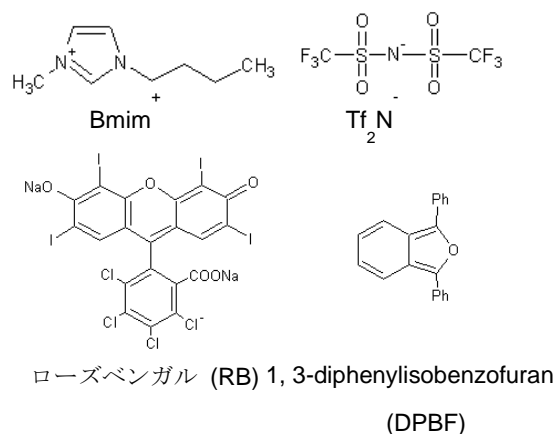


Chart 1 用いたイオン液体、光増感剤および一重項酸素との反応分子の構造式

【結果と考察】

Fig. 1 に Bmim Tf₂N 中での $O_2^1\Delta_g$ りん光の時間分解測定結果を示す。レーザー励起後、RB 三重項からエネルギー移動速度を反映した速い立ち上がりが見られ、その後、信号が単一指数関数に従って減衰した。この減衰部分を最小二乗法で解析し、その結果から Bmim Tf₂N 中における一重項酸素の寿命を 41 μs と決定した。Fig. 2 に Bmim Tf₂N 中での DPBF および RB/DPBF の吸収スペクトルを示した。DPBF は、410 nm 付近に吸収バンドがあり (Fig. 2)、これはイオン液体 Bmim Tf₂N や RB の吸収と

ほとんど重ならない。したがって、DPBF の濃度変化は 410 nm の吸光度で行うこととした。また、Bmim Tf₂N 中における DPBF の迷光に対する安定性を調べた(Fig. 3)。Bmim Tf₂N 中での DPBF は、室内照明程度の光に対し 60 分間吸光度が変わらず、光に対し安定であることがわかる。次に O₂¹Δ_g の生成量子収率を計測した。DPBF を用いた生成量子収率に関する先行研究では、以下に記した式(1)を解析に用いる^[1]。

$$\frac{1}{\Phi_{\text{DPBF}}} = \frac{1}{\Phi_{\Delta}} + \frac{1}{\Phi_{\Delta}} \cdot \frac{k_d}{k_a} \cdot \frac{1}{[\text{DPBF}]} \quad (1)$$

ここで、 Φ_{DPBF} はある DPBF 濃度における DPBF と O₂¹Δ_g の反応の量子収率、 Φ_{Δ} は空気飽和下での O₂¹Δ_g の生成量子収率、 k_d は溶媒中での一重項酸素の減衰速度定数、 k_a は O₂¹Δ_g と DPBF の反応速度定数である。Fig. 4 は Φ_{DPBF} の逆数を DPBF の濃度の逆数に対してプロットしたものである。上述の式に従いデータを直線解析すると、その切片から O₂¹Δ_g の生成量子収率 0.31 を得た。これは、エタノール/RB での値 0.79^[1] と離れた値であった。しかし、切片を用いる方法は、実験誤差が大きくなる。したがって、討論会では、より誤差の小さい O₂¹Δ_g の生成量子収率を求めるために式(1)の傾きを利用する実験結果も報告する予定である。また、Bmim Tf₂N 以外のイオン液体に対しても O₂¹Δ_g の生成量子収率を求め、一重項酸素の生成過程に対するイオン液体の溶媒和効果に関して議論する。

[1] W.Spiller, J. Porphyrins Phthalocyanies. 2, 145 (1998)

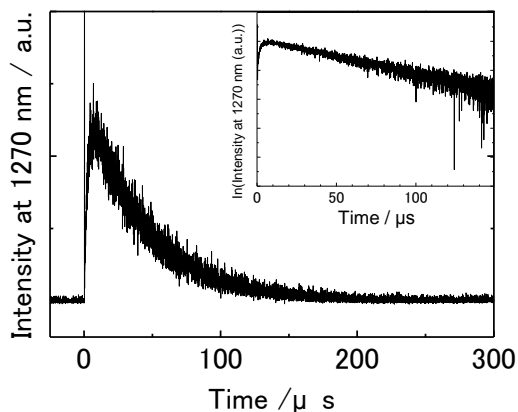


Fig. 1 ローゼンガル/Bmim Tf₂N における発光の時間減衰。挿入図は、片対数プロットである。

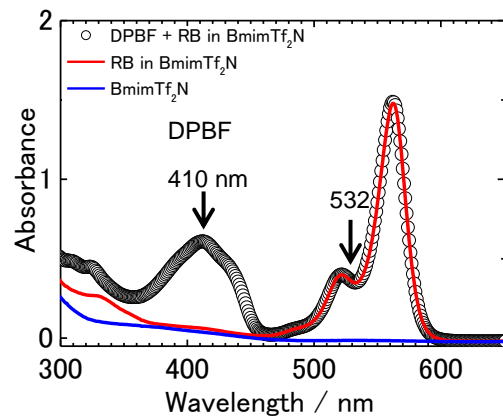


Fig. 2 各サンプルでの吸収スペクトル

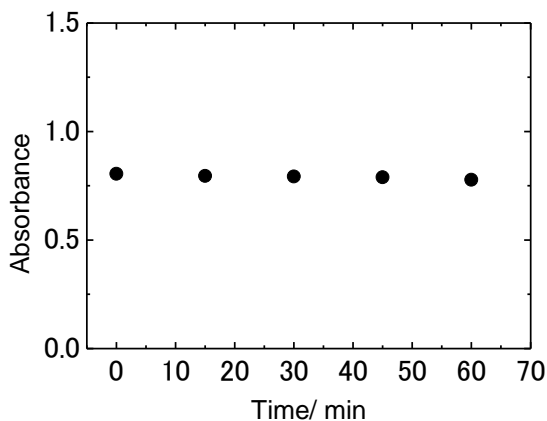


Fig. 3 Bmim Tf₂N 中での DPBF の時間変化

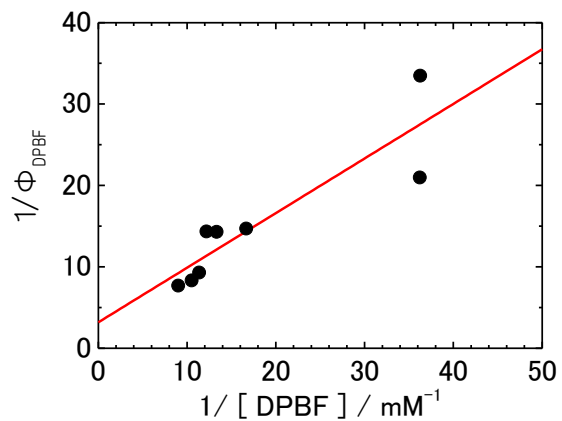


Fig. 4 量子収率 Φ_{DPBF} の DPBF 濃度依存性