

## 2D12

### イオン液体中のメチレンブルーカチオン励起状態のアニオンによる電荷移動消光過程

(東工大 理工) 菊池 仁美, 吉田 剛, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

#### Quenching of Excited State Methylene Blue Cation by Anions in Room Temperature Ionic Liquids

(Tokyo Tech.) Kikuchi Hitomi, Yoshida Tsuyoshi, Akai Nobuyuki, Kawai Akio, Shibuya Kazuhiko

**【序】**イオン液体は、アニオンとカチオンからなる溶媒であり、この2つの成分や、イオン対などが溶媒和に関わると考えられる。このような従来の分子性液体にはない特徴がイオン液体中の溶質にどのような効果をもたらすかは大変興味深い。これまでの多くの研究で、化学反応へのイオン液体の溶媒効果はイオン液体のマクロな物性値のみでは理解しにくいことがわかってきた。イオン液体中の分子の光励起状態に関しても、励起分子の性質に依存してアニオン成分やカチオン成分による消光を受ける可能性がある。イオン液体中のイオンによる消光については、電荷移動消光が考えられ、イオンの酸化還元電位などから消光速度定数のある程度予測できると思われる。しかし、構成分子すべてがイオンからなるイオン液体中で、このような希薄溶液の酸化還元電位が現象を説明できるか、明らかではない。また拡散速度についても、粘度と拡散理論について深い考察が必要である。本研究では、レーザーによる過渡吸収測定によって、メチレンブルーカチオン(MB<sup>+</sup>)の三重項励起状態がイオン液体のアニオン成分によって消光される過程を研究した。得られた速度定数や過渡吸収スペクトルの解釈から、イオン液体中における励起状態分子の電荷移動消光過程について議論する。また、拡散律速反応となる反応系に対しては、拡散速度についても考察する。

**【実験方法】** 溶媒にMB<sup>+</sup>を溶かしたもの、およびそれらに様々な濃度でアニオン (I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-</sup>)を含む塩を溶かしたものを試料とした。励起光源には、ナノ秒 Nd-YAG レーザー (Continuum, Surelight) 励起の OPO レーザーを用いた。励起波長は、MB<sup>+</sup>の吸収ピークに対応する 657 nm とした。三重項寿命は、三重項過渡吸収バンド中でもっとも強度が強い 420 nm における時間減衰を測定することで決定した。溶媒にはイオン液体として [Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][PF<sub>6</sub>], [BuMePyrr][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][I], [Bmim][SCN], [Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>], 2-hydroxyethylammonium formate を、分子性溶媒には H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>OH を用いた。試料の略称は図1に記した。実験はすべて室温にて行った。

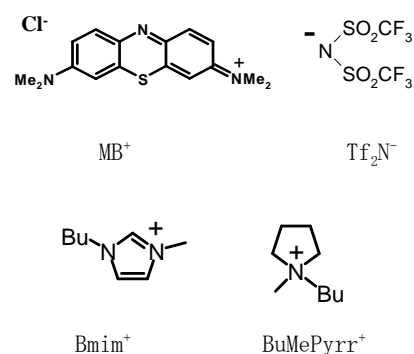


図1 試料の構造式と略称

**【結果と考察】 (1)イオン液体中の MB<sup>+</sup> 三重項寿命とアニオンによる消光機構** Ar 通気により脱酸素したイオン液体試料について、MB<sup>+</sup> 三重項の寿命を過渡吸収法により計測した。寿命はイオン液体の種類に依存し、値が 1 ns ~ 100 μs と大きくばらついた。MB<sup>+</sup> の三重項状態は ππ\* であり、溶媒中での寿命は溶存酸素との反応などがなければ数 10 μs 以上になる。[Bmim][SCN]、[Bmim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]のような電

子ドナー性が高いアニオンをもつイオン液体では、寿命がナノ秒オーダーまで短くなった。一方、[Bmim][Tf<sub>2</sub>N], [Bmim][BF<sub>4</sub>], [Bmim][PF<sub>6</sub>]のようなアニオンの電子ドナー性が低いイオン液体中では、寿命は数 10 μs 以上と長かった。この原因としてアニオンによる電荷移動消光が寿命を支配する可能性が考えられる。従って、アニオンの水溶液中における酸化電位  $E(D/D^+)$  と寿命の逆数の関係を調べたところ、Fig.1 のような負の相関のプロットが得られた。これより、イオン液体中における MB<sup>+</sup> の三重項寿命はアニオンの酸化電位に依存することが示唆された。

三重項の寿命が短い系は、アニオンによる消光が起こる系と考えられるので、過渡吸収法によって反応過程を詳細に調べた。Fig.2 は[Bmim][I]中で得られた 420 nm における時間減衰および過渡吸収スペクトル時間変化である。[Bmim][I]中での三重項寿命は  $\Gamma$  による消光の影響で極めて短いことがわかるが、三重項消失後に、420 nm 付近に反応中間体と考えられるバンドが観測された。 $\Gamma$  の電子ドナー性は極めて高いため、このイオン液体中では電子移動反応が起き、MB ラジカルと I ラジカルが生成したと解釈した。同様の結果は、[Bmim][SCN]中においても観測され、電子移動反応が起きていると結論した。これら以外のイオン液体中では、三重項の減衰が単一指数関数的に起きており、電荷移動消光によって減衰すると考えられる。

**(2) MB<sup>+</sup> 三重項消光速度定数  $\Gamma$  など電子ドナー性の高いアニオンで消光が効率よく起こることが示唆されたので、これらアニオンの希薄溶液を用い、MB<sup>+</sup> 三重項の消光速度定数を Stern-Volmer 解析によって決定した。**イオン液体 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] 中では、Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> が消光に関して不活性であり、三重項の寿命が長い。従って、[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]を溶媒として用い、 $\Gamma$  などのアニオンを様々な濃度で溶解して実験を行った。MB 三重項は、いずれのアニオン濃度においても単一指数関数的に減衰し、各濃度で三重項寿命を決定できた。Fig.3 は Stern-Volmer Plot の一例で、直線関係が認められた。プロットの傾きから  $\Gamma$  による三重項消光速度定数  $k_q=1.0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  を決定した。同様に、様々なアニオンとイオン液体、分子性溶媒を用いて  $k_q$  を決定した。得られた結果によれば、 $k_q$  が大きくなるにつれて三重項寿命が短くなった。従って、三重項寿命には溶媒中のアニオンが支配的に関わることを示された。

討論会では、得られた  $k_q$  について、理論的に求めた  $k_{diff}$  を用いた Rehm-Weller の式から評価する。また、拡散については、Smoluchowski の式や、反応物の電荷によるクーロン力を考慮した Smoluchowski-Debye の式を用いた議論を行う予定である。

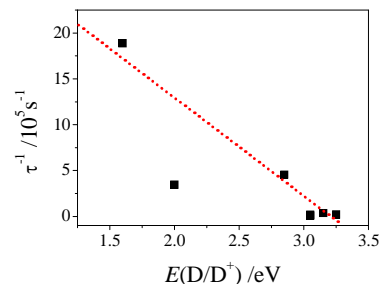


Fig. 1 <sup>3</sup>MB<sup>+</sup> 寿命の逆数とアニオンの酸化電位の関係

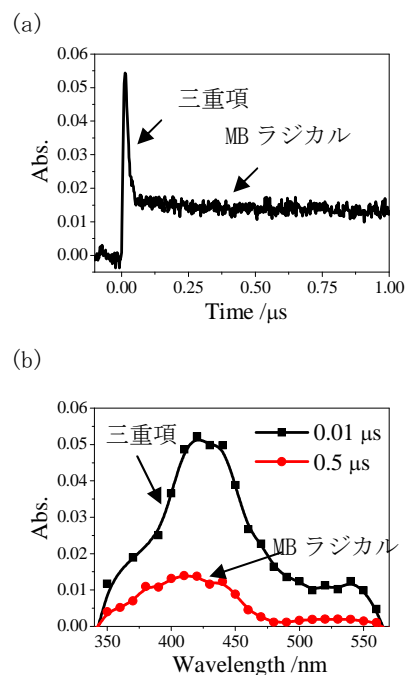


Fig. 2 [Bmim][I]中の<sup>3</sup>MB<sup>+</sup>の (a)吸光度、(b)過渡吸収、の時間変化

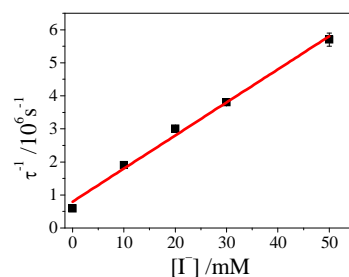


Fig. 3 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]中の  $\Gamma$  による<sup>3</sup>MB<sup>+</sup> 消光の Stern-Volmer Plot