

四級アンモニウムおよびイミダゾリウム系イオン液体中における

一重項酸素りん光スペクトルと寿命への溶媒効果

(東工大院理工*, ハイデラバード大化学**) ○河合明雄*, 吉田 剛*, Khara Dinesh C.**,
Samanta Anunay**

Dispersed Phosphorescence Spectra and Lifetimes of Singlet Molecular Oxygen
in Ammonium-based and Imidazolium-based Ionic Liquids

(Tokyo Tech. *, Univ. Hyderabad**) ○Kawai Akio*, Yoshida Tsuyoshi*, Khara Dinesh C.**,
Samanta Anunay**

【序】 イオン液体は、イオン分子のみで構成される液体で、その溶媒効果が分子性液体とどのように異なるか興味深い。イオン液体の内部構造については、MD 計算によりドメイン構造の存在が示唆され、これがイオン液体中の特異な現象に関連していると考えられている。我々は、イオン液体中における励起状態の緩和過程や光化学反応の理解とその応用への貢献を目指し、イオン液体自体やイオン液体中の溶質の電子状態に関する分光計測を行っている[1-3]。特に、有機色素分子や酸素の励起状態の緩和や溶媒との相互作用、フォトクロミック化合物の光異性化など[3]、光化学反応素過程の解明に取り組んでいる。

本研究では、様々なイオン液体中において、 O_2 分子をプローブとした分光学的研究を行った。酸素分子の最低励起一重項状態 ($O_2(a^1\Delta_g)$) からの $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$ リン光分散スペクトルおよびリン光寿命を測定し、単純な二原子分子に対する溶媒和の効果が発光線の線幅やピーク位置、励起状態緩和機構をもとに探求し、ドメイン構造との関連について理解することを目指した。イオン液体としては、カチオンのアルキル鎖長に色素蛍光スペクトルや色素分子回転が大きく依存することが報告[4] された、モルフォリニウム系イオン液体(図1)を中心に報告する。

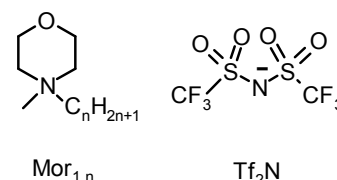


図1 モルフォリニウム系カチオンを構成イオンとするイオン液体

【実験】 イオン液体中での一重項酸素 $O_2(a^1\Delta_g)$ の発生は、溶質として溶解したメチレンブルーカチオン(MB)を光増感剤とした溶存酸素へのエネルギー移動を利用して行った。励起光源には、532 nm Nd⁺ YAG レーザー光 (Continuum, Surelite) を用いた。 $O_2(a^1\Delta_g)$ の近赤外リン光は、分光器 (SOLAR T II MS3500) によって波長分散し、1270 nm 付近の発光を光電子増倍管 (浜松ホトニクス H10330-45) を用いて時間分解検出した。溶媒のイオン液体としては、カチオンとしてイミダゾリウム系、4 級アンモニウム系を、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Tf_2N) と tetrafluoroborate (BF_4) を持つものをおもに用いた。

【結果と考察】 図2はイオン液体 $N_{3111}Tf_2N$ 中のMBをレーザー励起した際に観測された $O_2(a^1\Delta_g)$ の時間分解分散りん光スペクトルである。スペクトルはローレンツ線型で解析でき、ピーク波長は1272.5 nmであった。また、このりん光強度の時間変化をピーク波長でモニターしたところ、レーザー照射後に (1) MBからの増感による立ち上がり、(2) $O_2(a^1\Delta_g)$ 生成後の指数関数的な減衰、が観測された。減衰成分の解析より $N_{3111}Tf_2N$ 中の $O_2(a^1\Delta_g)$ 寿命を72 μs と決定した。同様の測定を様々なイオン液体中で行ったところ、波長および寿命はイオン液体に依存して変化し、特に寿命は4.4~72 μs と大きく異なった。

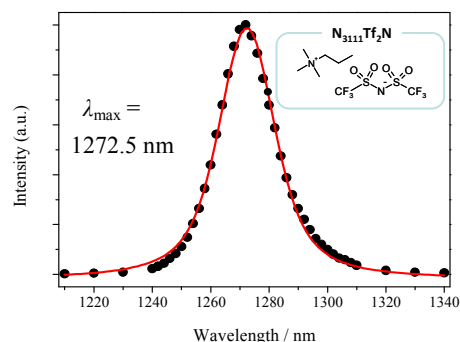


図2 イオン液体 $N_{3111}Tf_2N$ 中の $O_2(a^1\Delta_g)$ の時間分解分散りん光スペクトル

寿命はアニオンの種類に大きく依存し、アニオンが Tf_2N^- では長寿命、 BF_4^- や $CF_3SO_3^-$ では短寿命であった。また、ハロゲンアニオンではりん光が見られない。アニオンは、その種類に依存して電子ドナー性が異なる。強い電子ドナー性をもつアニオンは、励起分子との電荷移動相互作用による緩和を引き起こすと推測され、イオン液体中でもこの電荷移動消光で $O_2(a^1\Delta_g)$ の寿命が定まっている可能性が高い。一般に酸素分子は無極性溶媒への溶解度が高く、電荷をもつアニオンの依存性が見られたのは興味深い。この結果は、 $O_2(a^1\Delta_g)$ がアニオンの作る極性の高いドメインに存在することを示唆する。

イオン液体はカチオンにアルキル鎖置換したものが多く、この鎖長が液体物性に大きな影響を及ぼす。

図3は、イミダゾリウム系およびモルフォリニウム系カチオンをもつイオン液体での $O_2(a^1\Delta_g)$ 寿命をアルキル鎖長(C原子数 n で評価)に対してプロットしたものである。図には分子性溶媒の n -alkane や n -alcohol 中の寿命もプロットした。 Tf_2N^- のイオン液体では、アルキル鎖が長くなるほど短寿命化している。 $O_2(a^1\Delta_g)$ の寿命は、溶媒のCH伸縮振動がエネルギー緩和を促進することが知られている。 Tf_2N^- のイオン液体は、アルキル鎖長が短い場合は40 μs 以上の長寿命であるが、鎖長が短くなると n -alkane や n -alcohol 中の20~30 μs に近づく。鎖長が長い場合、 $O_2(a^1\Delta_g)$ がアルキル鎖の作る無極性ドメインに存在する確率が上がり、CH伸縮振動による緩和を受けて寿命が短くなると考えられる。 BF_4^- のイオン液体では、 n -alkane や n -alcohol 中の20~30 μs よりも短い。これは上述のように BF_4^- による緩和が速いためと考えられ、無極性ドメインの影響すなわちアルキル鎖長依存性はあらわになっていない。

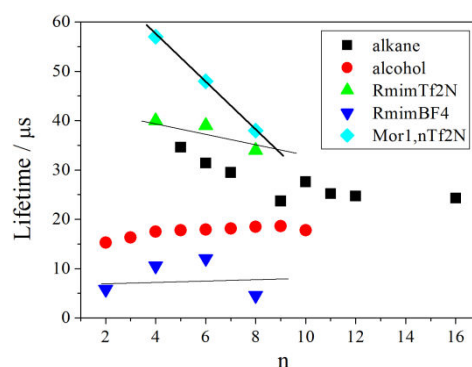


図3 $O_2(a^1\Delta_g)$ りん光寿命のイオン液体側鎖長依存性。Rmimはイミダゾリウム系カチオンで、N-アルキル鎖 $R=C_nH_{2n+1}$ の n 依存性。

この他、スペクトルのピーク波長などの結果も合わせ、イオン液体中での $O_2(a^1\Delta_g)$ への溶媒和と緩和過程の関係について、ドメイン構造の知見をもとに議論する。

【文献】

- 1) Ogura, T.; Akai, N.; Kawai, A.; Shibuya, K. *Chem.Phys.Letters*, **2013**, 555, 110.
- 2) Ogura, T.; Akai, N.; Shibuya, K.; Kawai, A. *J.Phys.Chem.B*, **2013**, 117, 8547.
- 3) Kawai, A.; Kawamori, D.; Monji, T.; Asaka, T.; Akai, N.; Shibuya, K. *Chem.Letters*, **2010**, 39, 230.
- 4) Khara, D.C.; Samanta, A. *J.Phys.Chem.B*, **2012**, 116, 13430.