

イオン液体中における一重項酸素寿命のメチレン鎖長依存性

(東工大院理工*, Univ. of Hyderabad**) ○吉田剛*, 河合明雄*, Dinesh Khara**,
Anunay Samanta**

The methylene chain length dependence of singlet oxygen lifetime in ionic liquids

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

【序】イオン液体はカチオンとアニオンのみからなる常温付近で液体の有機塩で、その特異な物性に興味もたれている。イオン液体に関する MD シミュレーションによれば、構成イオンの極性部分、無極性部分がそれぞれ凝集したドメイン構造などの局所構造を持つと推察されている¹。イオン液体を構成するカチオンの側鎖長はドメイン構造に大きく影響を与えると考えられるため、カチオンの側鎖長の変化がイオン液体の局所構造に与える影響を調べることは重要である。本研究は一重項酸素をプローブ分子とし、さまざまなイオン液体が一重項酸素に与える溶媒効果を調べることでイオン液体の局所構造についての理解を深めることを目指す。今回の発表ではイオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の挙動を理解するための知見として、側鎖長の異なるカチオンが $O_2 (^1\Delta_g)$ に与える影響について報告する。

【実験】各イオン液体中において Methylene Blue による光増感により $O_2 (^1\Delta_g)$ を発生させ、基底状態に緩和する際の $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ 遷移の発光を分光測定することで発光スペクトルと発光寿命を得た。

溶媒のイオン液体には、メチレン側鎖長の異なる $[C_n\text{mim}]^+$, $[\text{Mor}1,n]^+$ (Figure 1) を構成カチオン、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ を構成アニオンとするものを用いた。

【結果】Figure 2 に $[\text{Mor}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中における発光スペクトルを示す。発光スペクトルは Lorentz 関数でフィッティングを行った。発光ピークが 1273.6 nm に見られたことから、 $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ の発光と帰属した。発光スペクトルのピークはメチレン鎖長に依存せず一定であった。

Figure 3 に $[\text{Mor}1,n][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n=2, 4, 8$) 中に

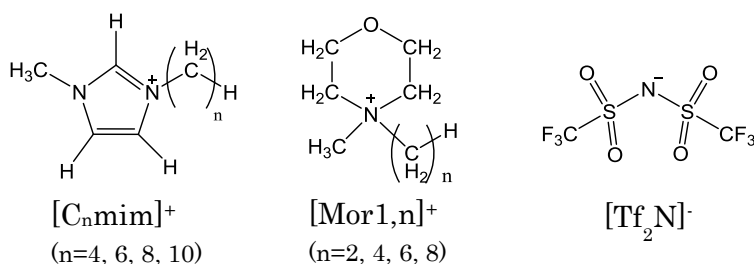


Fig 1. Structure of studied ionic liquids.

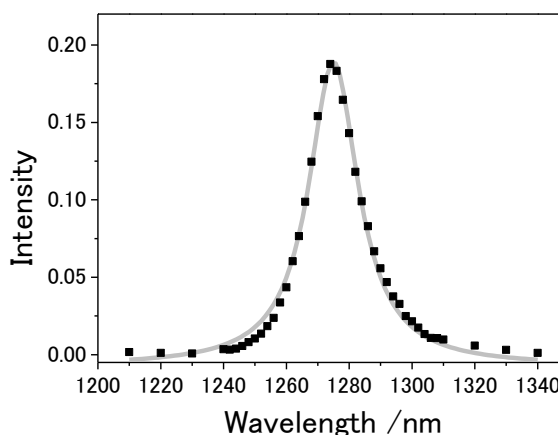
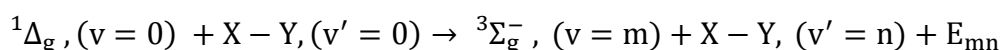


Fig 2. $a ^1\Delta_g \rightarrow X ^3\Sigma_g$ luminescence spectrum of O_2 in $[\text{Mor}1,4][\text{Tf}_2\text{N}]$.

における $O_2 (^1\Delta_g)$ の 1274 nm での発光強度の時間発展を示す。 $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命はメチレン鎖が長くなるに従って短くなることがわかった。Figure 4 に各溶媒中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命を示す。 $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ 中においてもメチレン鎖長に依存して寿命が短くなる傾向が見られたが、特に $[Mor1,n][Tf_2N]$ でこの依存性が強く見られた。報告されている有機溶媒中の結果と比較すると、alkane では $[C_n\text{mim}][Tf_2N]$ と同様にメチレン鎖長に依存して寿命が短くなるが、alcohol の場合メチレン鎖長に対する依存性は見られない。

【考察】 $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命はメチレン鎖長と明らかな相関が見られた。有機溶媒に対する先行研究によれば、溶媒分子の X-Y 振動へのエネルギー移動が以下に示す反応式に従って起こることがわかっている。²



ただし、 v, v' はそれぞれ O_2 および溶媒分子の振動量子数、 E_{mn} は余剰エネルギーである。エネルギー移動に有効な振動は、振動数が大きい C-H 伸縮振動などである。このことから、イオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の発光寿命のメチレン鎖長に対する依存性は溶媒分子の C-H 伸縮振動へのエネルギー移動による失活が起きる頻度の違いによると解釈できる。そこで各溶媒中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命の逆数を単位体積当たりの溶媒分子数で割ることで一溶媒分子あたりの $O_2 (^1\Delta_g)$ の消光速度定数を決定し、比較を行った。一溶媒分子あたりの消光速度定数はメチレン鎖長に対して一次の相関を示すことがわかった。以上より、イオン液体中における $O_2 (^1\Delta_g)$ の寿命はカチオンのメチレン鎖の長さによって変化し、単位体積当たりの C-H 結合の数によって寿命が決定されると解釈した。討論会では、寿命とイオン液体の振動モードの関係を基に、イオン液体の局所構造と寿命について議論する。

【参考文献】

1. Jose N. A. Canongia Lopes and Agilio A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B.* **110** 3330-3335 (2006)
2. Claude Schweitzer and Reinhard Schmidt, *Chem. Rev.* **103**, 1685-1757 (2003)
3. Jurina M. Wessels and Michael A. J. Rodgers *J. Phys. Chem.* **99** 17586-17592 (1995)

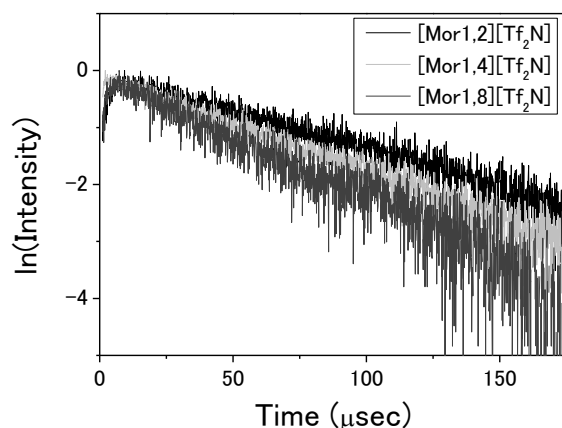


Fig 3. The time profile of a-X emission in $[Mor1,n][Tf_2N]$. (n=2, 4, 8)

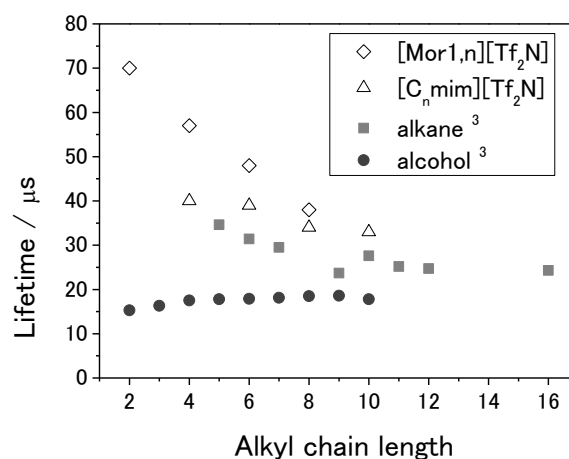


Fig 4. Plot of $O_2 (^1\Delta_g)$ lifetime in molecular solvents and ionic liquids versus alkyl chain length.