

4B02

イオン液体中における O_2 $a(^1\Delta_g)$ - $X(^3\Sigma_g^-)$ 遷移の発光ピーク波長に対する

アニオンの影響

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

The anion dependence of phosphorescence peak wavelength of O_2 $a(^1\Delta_g)$ - $X(^3\Sigma_g^-)$ transition in ionic liquids

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

【序】イオン液体は、液体を構成するイオン間の相互作用によって局所構造を持つ液体と考えられている。たとえば、イオン液体に関する MD シミュレーションによると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を持つと推察されている¹。イオン液体を構成するイオンの大きさはイオン間に働くクーロン相互作用の強さを変化させ、液体物性やドメイン構造に大きな影響を与えると考えられる。最近我々は、イオン液体中における一重項酸素の緩和過程を研究し、イオン対が緩和過程に大きく影響することを見出した²。本研究では、緩和過程へのドメイン構造の効果を詳細に理解するため、構成イオンの大きさが異なる様々なイオンについて、一重項酸素発光に与える溶媒効果を調べた。本発表ではイオン液体中における O_2 ($^1\Delta_g$) の $a\ ^1\Delta_g \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ 発光スペクトルについて、ピーク波数とイオン分子の構造の関係に着目し、イオン液体中の酸素の溶媒和を議論する。

【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し、発光スペクトルと発光寿命を得た。Fig. 1 に使用したイオン液体のカチオンやアニオンの構造を示す。溶媒のカチオンにはメチレン側鎖長の異なる $[C_n\text{mim}]^+$, $[\text{Mor}_{1,n}]^+$ を用い、カチオンの側鎖長による効果を調べた。アニオンには BF_4 , PF_6 , フルオロアルキル基の長さの異なるアミド系など、体積の大きく異なるアニオンを使用した。これらにより、イオン間のクーロン相互作用の強さを変化させ、影響を調べた。

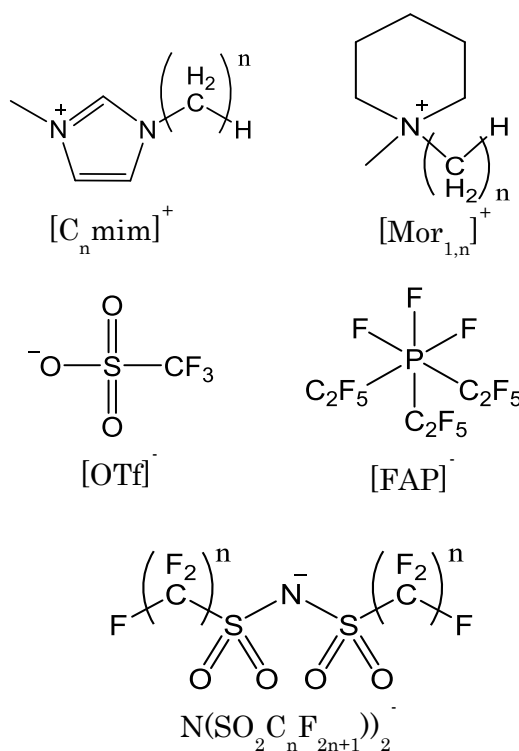


Fig 1. Structures of ionic liquids.

【結果】 Figure 2 に[Mor_{1,4}]N(SO₂CF₃)₂ 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。同様の解析をさまざまなイオン液体中で行い、各液体中の発光ピークを決定した。先行研究により有機溶媒中における O₂ (¹Δ_g) は溶媒の分散力により溶媒和されることが知られており、発光スペクトルのピーク波数と溶媒の屈折率の相関が報告されている³。

Figure 3 に有機溶媒およびイオン液体中における O₂ (¹Δ_g) の発光ピーク波数の屈折率依存性を示す。横軸の $(n^2-1)/(n^2+2)$ は溶媒の分極率を表している。有機溶媒中では、O₂ (¹Δ_g) の発光ピーク波数が溶媒の分極率に対して一次の相関を示すが、イオン液体を溶媒とした場合、分極率に対する依存性は見られなかった。

【考察】 有機溶媒とイオン液体における O₂ (¹Δ_g) の発光ピーク波数の屈折率依存性の違いから、イオン液体中と有機溶媒中では溶媒和環境が大きく異なることが予想される。発光スペクトルのピーク波数を決定する要因は、溶媒和の他に CT 相互作用なども考えられる。そこで、構成イオンの持つ電子親和力、イオン化エネルギー、体積など、複数のパラメータに対するピーク波数の相関を調べた。O₂ (¹Δ_g) の発光ピーク波数は、イオン液体を構成するカチオンの側鎖長の違いによる体積の変化、電子親和力、アニオンのイオン化エネルギーなどの因子に対し、影響をほとんど受けていないことがわかった。一方、アニオンの体積の増加に対して発光ピーク波数が減少するという相関が見られた。このことは、イオン液体中における O₂ (¹Δ_g) の溶媒和がアニオンの体積の増加によって弱くなることを示している。発表では、O₂ (¹Δ_g) の発光スペクトルの発光ピークシフトと構成イオンの構造から、イオン液体中における O₂ (¹Δ_g) の溶媒和についてイオンの体積にもとづき議論する。

【参考文献】

1. Jose N. A. Canongia Lopes and Agilio A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B.* **110** 3330-3335 (2006)
2. Tsuyoshi Yoshida, Akio. Kawai, Dinesh C. Khara, and Anunay Samanta, *J. Phys. Chem. B.* **119** 6696-6702 (2015)
3. Jurina M. Wessels and Michael A. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99**, 17586-17592 (1995)

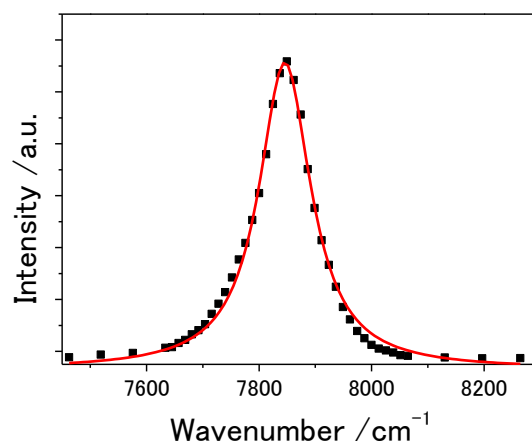


Fig. 2 The dispersed NIR emission spectrum of O₂ (¹Δ_g) a-X transition in [Mor_{1,4}] N(SO₂CF₃)₂.

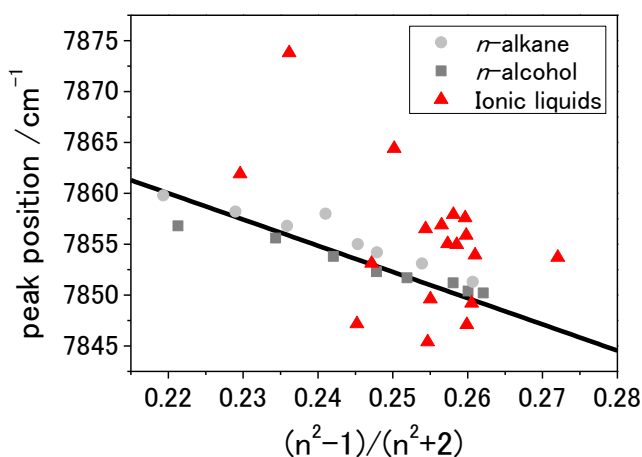


Fig. 3 The peak wavenumber of O₂ (¹Δ_g) NIR luminescence vs. polarizability of solvents.