

ピペリジニウム系イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光速度定数の測定

(東工大院理工) ○加藤舞, 吉田剛, 河合明雄

Measurements for charge transfer quenching rate constants of $O_2(^1\Delta_g)$ in piperidinium ionic liquid

(Tokyo Tech) ○Mai Kato, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体はアニオンとカチオン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、従来の分子性溶媒と大きく異なる物性を持つ。例えば、並進拡散に対する溶媒効果が分子性溶媒とは異なることが示唆されている。^[1] 本研究室では、イオン液体中でのメチレンブルーカチオン(MB)三重項の基底状態酸素による消光速度定数を測定し、それらの値が Stokes-Einstein の式と Smoluchowski の式を基に粘度から理論計算された拡散律速速度定数 k_{diff} より数倍大きい事を見出した。この結果から、二原子分子である酸素のイオン液体中における並進拡散のモデルが分子性溶媒とは異なることが示唆される。そこで、基底状態酸素と電子状態の異なる一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散に注目した。 $O_2(^1\Delta_g)$ は、1270 nm 付近の特異的な発光を計測すれば選択的観測が可能で、アミン、炭化水素系消光剤分子による電荷移動消光速度定数 k_Q を計測できる。我々はこれまで、ピペリジニウム系イオン液体 $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ での $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を決定した。本研究では、溶媒として $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ より粘度の高いピペリジニウム系イオン液体を取り上げ、 $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を測定し、イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散について、前回の討論会で議論した $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ 中での結果も踏まえて速度論的に解明することを目的とした。

【実験】溶媒として、イオン液体 $[PP_{13}][NTf_2]$ を使用した (Chart 1)。光増感剤であるローズベンガル及び消光剤を溶解し、溶液試料とした。消光剤には、電子供与性の高いアミン類及び芳香族炭化水素等を使用した。 $O_2(^1\Delta_g)$ は光増感反応により生成した。 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 光遷移に伴う近赤外領域の燐光強度 (1275 nm) をモニターして $O_2(^1\Delta_g)$ の時間変化を測定し、時間減衰から $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を測定した。次にサンプル中の消光剤濃度を変え、それぞれの寿命を測定し、Stern-Volmer プロットから消光速度定数 k_Q を決定した。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、空気飽和条件で行った。

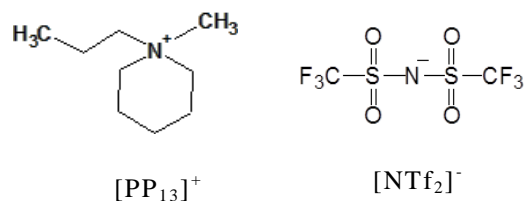


Chart 1 使用したイオン液体

【結果と考察】 Figure 1 に $[PP_{13}][NTf_2]$ 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間減衰を 1,4-ジアザビスシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) 濃度の試料に対して測定した結果を示した。これらの減衰は全て単一指数減衰を示したため、消光剤による擬一次反応が起きていると解釈し、減

衰速度定数を決定した。Figure 2 は、測定で得た減衰速度定数を消光剤の濃度に対して Stern-Volmer プロットしたものである。直線解析の結果から DABCO による $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を $(1.3 \pm 0.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。Figure 3 は、得られた k_Q を電荷移動消光における系の自由エネルギー変化量 ΔG に対してプロットしたグラフである。 ΔG の算出には以下(1)、(2)式を用いた。

$$\Delta G = E_{1/2}^{\text{ox}}(Q/Q^+) - E_{1/2}^{\text{red}}(O_2/O_2^-) - E_0(^1\Delta_g) + C \quad (1)$$

$$C = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_Q} + \frac{1}{r_{O_2}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{37} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_s(r_Q + r_{O_2})} \quad (2)$$

ただし、 $E_{1/2}^{\text{ox}}(Q/Q^+)$ は Q の酸化電位、 $E_{1/2}^{\text{red}}(O_2/O_2^-)$ は O_2 の還元電位、 $E_0(^1\Delta_g)$ は $O_2(^1\Delta_g)$ 励起状態エネルギー、 e は電気素量、 ϵ_s は誘電率、 r_{O_2} 、 r_Q は分子半径である。ここで ϵ_s には $[C_4C_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ の値を代用した。プロットでは $\Delta G < 0.5 \text{ eV}$ の発熱側で k_Q がほぼ一定になると推測した。

電荷移動消光では発熱領域で拡散律速速度定数 k_{diff} に近い k_Q を示す Rehm-Weller の式^[2]が知られているので、 $[PP_{13}][\text{NTf}_2]$ 中の $O_2(^1\Delta_g)$ の k_{diff} をこの式で見積もった。 $\Delta G = 0$ 付近の 3 点 k_Q の平均値 $(2 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を求め、これを $k_{\text{diff}}(\text{exp})$ とした。一方、理論的な拡散律速速度定数 $k_{\text{diff}}(\text{calc})$ としては、以下(3)、(4)式で示す Stokes-Einstein の式および Smoluchowski の式より計算し、 $k_{\text{diff}}(\text{calc}) = 4.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。

$$D = \left(\frac{k_B T}{6\pi} \right) \frac{1}{r \eta} \quad (3)$$

$$k_{\text{diff}} = 4\pi(r_{O_2} + r_Q)(D_{O_2} + D_Q)N_A \quad (4)$$

ただし、 D は拡散係数、 k_B はボルツマン定数、 η は粘度、 N_A はアボガドロ数である。討論会では、アミン系消光剤による k_Q の測定結果を増やしてより正確な $k_{\text{diff}}(\text{exp})$ を決定し、前回の討論会で議論した $[C_4C_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ の k_{diff} と併せて、イオン液体中の $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散について議論する予定である。

【文献】

[1] McLean, A. J.; Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R., *Chem. Commun.*, **2002**, 1880

[2] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259

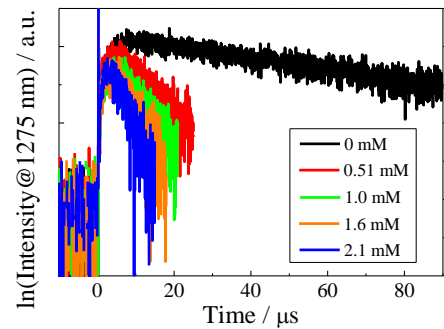


Figure 1 $[PP_{13}][\text{NTf}_2]/\text{RB}$ 中 $O_2(^1\Delta_g)$ 時間減衰の $[\text{DABCO}]$ 依存性

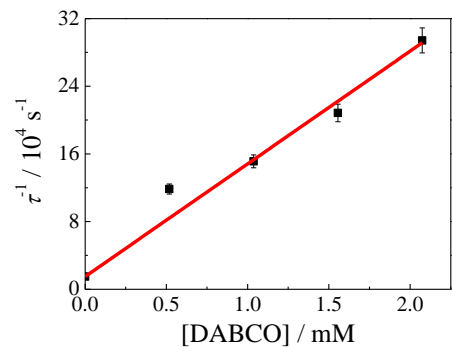


Figure 2 $[PP_{13}][\text{NTf}_2]/\text{RB}/\text{DABCO}$ 試料における $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命の Stern-Volmer プロット

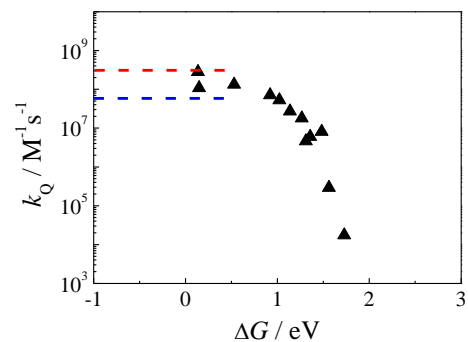


Figure 3 $[PP_{13}][\text{NTf}_2]$ 中 $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光に対する Rehm-Weller プロット (赤点線 ; $k_{\text{diff}}(\text{exp})$, 青点線 ; $k_{\text{diff}}(\text{calc})$)