

1B09

イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の近赤外発光スペクトルのアニオン依存性

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

Near IR luminescence spectra of $O_2(^1\Delta_g)$ in ionic liquids and their dependence on anion components

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

【序】イオン液体は分子性溶媒と比較して大きな隙間を持ち、これが気体分子などの小さな分子の拡散や溶解に大きく影響すると考えられている。先行研究によるとイオン液体中の気体分子の拡散係数が粘性と比較して異常に大きく、イオン液体中の隙間を気体分子が拡散すると解釈されている。¹また、イオン液体に対する気体の溶解性はアニオンの体積と相関を示すことが知られており、近年の MD シミュレーションからイオン液体中における気体分子は液体の構成イオンの高極性部位の隙間に存在することが示唆されている。²⁻³イオン液体中における隙間とイオンの構造の関係は気体分子の運動や溶媒和を理解する上で非常に興味深い一方で、液体中における隙間は非常に小さくさらに時間的に構造が揺らぐためその測定は非常に困難である。本研究では、イオン液体中に存在する隙間と構成イオンの関係について調べるため分子サイズが小さく、発光分光測定が可能な分子である $O_2(^1\Delta_g)$ に注目した。

$O_2(^1\Delta_g)$ は、1270 nm 付近に発光バンドを持ち、そのピーク波数が溶媒和と関係する。1990年代にかけて Rodgers 等により行われた研究から、 $O_2(^1\Delta_g)$ は主に溶質分子とロンドン分散力のみで相互作用し、溶媒の分極率に正の相関を持つソルバトクロミズムを示す事が知られている。⁴ 今回の実験では、イオン液体を構成するイオンの体積に注目し、体積が異なる様々なイオンについて、 $O_2(^1\Delta_g)$ 発光のピークシフトに対する溶媒効果を調べた。得られた結果をもとに、ピーク波数とイオン液体の自由体積に着目し、イオン液体中の酸素の溶媒和の解釈を試みた。

【実験】各イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 生成は、Methylene Blue による光増感で行なった。 $O_2(^1\Delta_g)$ が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 $[C_n\text{mim}]^+$, $[\text{Mor}_{1,n}]^+$ を使い、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^- , フルオロアルキルアミド系など、体積の大きく異なるイオン分子を使用した。

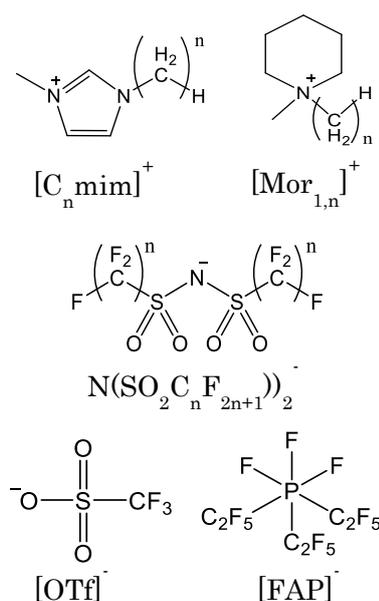


Fig 1. Structures of ionic liquids.

【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。発光バンドは、線型がほぼ Lorentz 関数でフィットでき、そのピークが 7852 cm⁻¹であった。これらの特徴から、観測した発光が a ¹Δ_g→X ³Σ_g 遷移によると帰属した。同様の観測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。先行研究によれば、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、発光スペクトルのピーク波数と溶媒の屈折率の間に相関がある⁴。

Figure3 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(n²-1)/(n²+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】 本研究で、O₂ (¹Δ_g)の発光ピーク波数の屈折率依存性が、有機溶媒とイオン液体で異なることが明らかになった。従って、イオン液体中の溶媒和環境は、有機溶媒中と大きく異なることが推察される。発光スペクトルの溶媒和によるピーク波数シフトは、溶媒の分散力の他に、CT 相互作用にも依存する可能性がある。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をもとに、イオン液体中における O₂ (¹Δ_g)の溶媒和をイオン液体の自由体積にもとづき議論する。

【参考文献】

1. David Morgan et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* 4815-4823 **44** (2005)
2. Jessica L. Anderson et al. *Acc. Chem. Res.* **40** 1208-1216 (2007)
3. Marco Klahn, Abirami Sduraman, *J. Phys. Chem. B.* **119** 10066-10078 (2015)
4. Jurina M. Wessels and Michael A. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99**, 17586-17592 (1995)

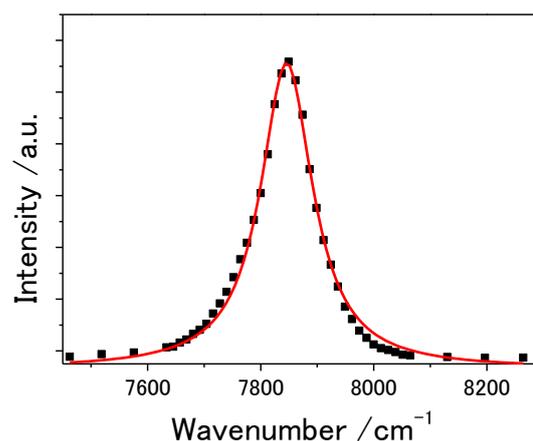


Fig. 2 The dispersed NIR emission spectrum of O₂ (¹Δ_g) a-X transition in [Mor_{1,4}] N(SO₂CF₃)₂.

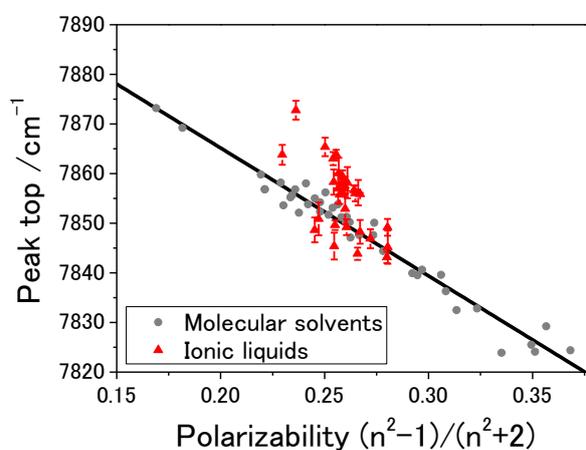


Fig. 3 The peak wavenumber of O₂ (¹Δ_g) NIR luminescence vs. polarizability of solvents.