

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Electronic relaxation of singlet oxygen O ₂ (a ¹ Δ _g) in ionic liquids through charge transfer and electron exchange mechanisms as studied by near IR spectroscopy
著者(和文)	加藤舞
Author(English)	Mai Katou
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10908号, 授与年月日:2018年6月30日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大島 康裕,河合 明雄,木口 学,北島 昌史,沖本 洋一
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10908号, Conferred date:2018/6/30, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

Electronic relaxation of singlet oxygen $O_2(a^1\Delta_g)$ in ionic liquids through charge transfer and electron exchange mechanisms as studied by near IR spectroscopy

加藤 舞 (指導教員 大島 康裕、河合 明雄)

【序】イオン液体は、20 世紀末から注目されるようになった常温で液体の有機塩で並進や回転拡散に影響を与える溶媒環境が分子性溶媒とは異なることが示唆されており、これまでに無かった化学的挙動の発現が期待されている。先行研究で、イオン液体中での溶質の拡散には、溶質分子のサイズと電荷の有無が関与することが示唆されている。そこで、本研究では、一重項酸素 $O_2(a^1\Delta_g)$ をプローブ分子として利用し、近赤外分光法によるイオン液体中での光化学反応過程の観測から、並進拡散に関わる溶媒環境について議論を行った。 $O_2(a^1\Delta_g)$ は禁制遷移のため長寿命であることと、二分子反応による失活として電荷を持つ場合と持たない場合の 2 通りがある。このことから、 $O_2(a^1\Delta_g)$ はイオン液体中での二分子反応を追跡することに適している。前者については、消光剤分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光ダイナミクスについて、系の自由エネルギー変化量 ΔG の見積もりと実験で測定した速度定数から、イオン液体中での消光機構を速度論的に議論した。後者に関しては、ニトロキシドラジカル分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電子交換消光ダイナミクスを対象とした。観測した $O_2(a^1\Delta_g)$ 発光スペクトル解析から、各溶媒での $O_2(a^1\Delta_g)$ —ラジカル間の衝突錯体に対する溶媒和を評価した。また、電荷移動と電子交換では、溶媒との静電相互作用に差が予測され、イオン液体中での溶媒和にどのような違いがみられるかに注目し、考察を行った。

【結果と考察】

① 消光剤分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光ダイナミクス

イオン液体中での光誘起による電子移動反応の速度論的な研究は広くなされている。本研究室でも、イオン液体中でのメチレンブルーカチオンとアニオン分子による分子サイズの大きな溶質同士の電荷移動消光は **Rehm-Weller** 曲線に良く一致することが報告されている。しかし、アニオン分子の電位をイオン液体中で測定していない問題点があった。アセトニトリル中で $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光が消光剤の酸化電位に依存する先行研究も踏まえて、本項では、2 種類のイオン液体中での異なる電子供与体分子による $O_2(a^1\Delta_g)$ の消光速度定数と酸化還元電位の測定を行った。また、速度定数と酸化還元電位を基に、イオン液体中での $O_2(a^1\Delta_g)$ の電荷移動消光が受ける溶媒和の効果について考察した。電荷移動消光では、消光速度定数 k_Q と ΔG の相関関係が **Rehm** と **Weller** の先行研究で知られている。Fig.1 は、本研究における ΔG 計算値に対し、計測した

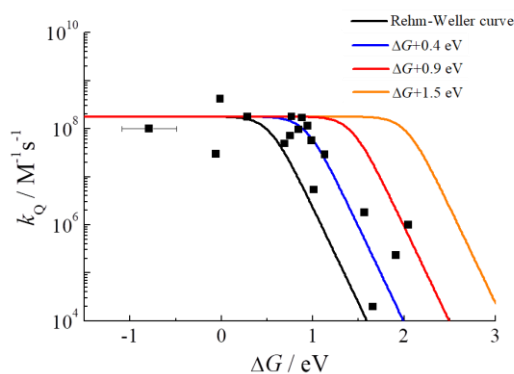


Figure 1. $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ 中での $O_2(a^1\Delta_g)$ の **Rehm-Weller** 曲線

k_Q をプロットしたものである。 ΔG の計算では、イオン液体中で測定した酸化還元電位を用いた。また、黒線は以下の Rehm-Weller 式から導出される理論曲線、

$$k_Q = \frac{k_{\text{diff}}}{1 + \frac{k_{\text{diff}}}{K_{\text{diff}}k_0} \exp\left[\exp\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) + \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right)\right]}$$

である。ここで、 K_{diff} は拡散平衡定数、 k_0 は誘電緩和速度定数である。また、青、赤、橙の曲線は計算した ΔG に加算した場合の曲線で、 $\Delta G + 0.4 \text{ eV}$ の青い曲線だと実測をよく再現する。Fig. 2 に、電荷移動消光に関わる電子状態のスキームを示した。これを基に Rehm-Weller 曲線とプロットで生じた差の原因を、溶媒和エネルギーとクーロン力と判断した。

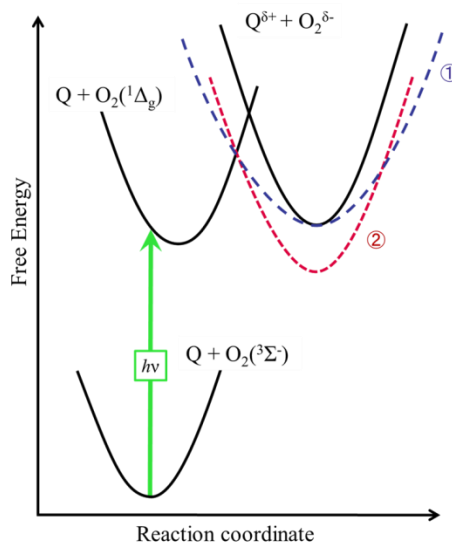


Figure 2. $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 電荷移動消光機構

Fig. 2 の②で示す曲線のように、電荷分離状態 $\text{Q}^{\delta+} + \text{O}_2^{\delta-}$ のエネルギー準位が低下することが考えられる。このことから、イオン液体中では、小さい荷電粒子 $\text{O}_2^{\delta-}$ により強い溶媒和が加わることで $\Delta G + 0.4 \text{ eV}$ 程度差が生じた、と結論づけた。

② ニトロキシドラジカル分子による $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 電子交換消光ダイナミクス

イオン液体中での電子交換を伴う二分子反応も同様に本研究室でも研究がなされている。イオン液体中での励起状態メチレンブルーカチオンと基底状態 O_2 のエネルギー移動による消光反応から、実測の消光速度定数の方が Stokes-Einstein、Smoluchowski 式による理論計算から出した拡散律速速度定数より大きくなることが分かった。しかし、衝突錯体の分光データがなく、速度論のみの議論であった。 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ は、ラジカル分子が直接衝突して電子の偏りを起こすことなく失活する電子交換による失活することが知られている。これらの先行研究から、本項では、無極性、極性、イオン液体中でニトロキシドラジカル分子、TEMPO による $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光スペクトルと消光速度定数を測定し、その結果から電気的中性な溶質分子の溶媒和について議論を行った。Fig. 3 は、イオン液体中での $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光スペクトルの [TEMPO] 依存性を示した図である。[TEMPO] を濃くすると発光スペクトルのピークが高波数側へシフトし、線幅が広くなることが分かった。Fig. 4 は、各溶媒中でのスペクトルのピークトップ波数 ν_{obs} を [TEMPO] に対してプロットしたもので、以下の式による Fitting 曲線を示した。

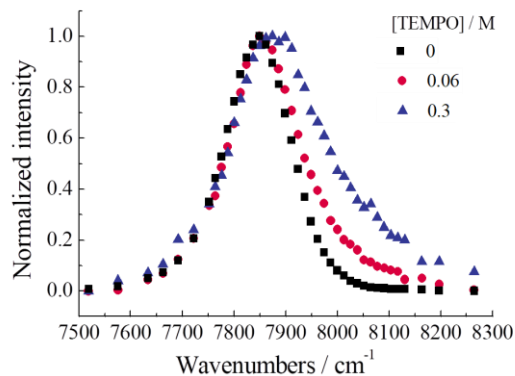


Figure 3. $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光スペクトルの TEMPO 濃度依存性

$$\nu_{\text{obs}} = \frac{\nu_s + [\text{TEMPO}] K_{\text{r}}^{\text{f}} \nu_c}{1 + [\text{TEMPO}] K_{\text{r}}^{\text{f}}}$$

ν_s , ν_c は各々、一重項酸素と衝突錯体のピーク波数である。Fitting 曲線の漸近線から、衝突錯体の遷移エネルギー ν_c を得た。この ν_c と ν_s を使い、各溶媒中での $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ 発光スペクトルを Double Lorentz Fitting したところ、TEMPO を含む発光スペクトルが幅の狭い $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ と幅の広い衝突錯体由来の 2 成分に分離できることが分かった。Fig. 4 は、TEMPO と O_2 の分子間距離に対し、 $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ 消光に関わる電子状態を模式的に表したものである。TEMPO による $\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)$ 消光はコンタクト対の距離で起こると推測される。また、その場合 $\Delta\nu$ は消光直後の基底状態酸素と TEMPO の衝突対における $^4[\text{TEMPO} \cdots \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g)] - ^2[\text{TEMPO} \cdots \text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g)]$ 間の電子交換相互作用の大きさ J に相当することが考えられる。また、イオン液体と有機溶媒で J に差はないことから、分子サイズの小さい $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の電子交換消光では、溶媒和に溶媒依存性がない、と結論づけた。

【まとめ】

本博士論文では、 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ をプローブ分子としたイオン液体中での光化学反応から溶媒和を考察する事を大きな目標として、2 種類の反応について考察した。1 つ目は、電子供与体分子による電荷移動消光反応で、イオン液体中では溶媒和エネルギーとクーロン力が小さな荷電粒子 $\text{O}_2^{\delta-}$ に大きな溶媒和を与えることが考えられる。2 つ目の反応は、電子交換による消光反応で、有機溶媒とイオン液体と電荷を持たない $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の失活は溶媒に依存せず、大きな溶媒和を受けずに進行する。以上 2 種類のイオン液体中での反応から、イオン液体中での電荷を伴う / 中性分子による 2 種類の二分子反応から、小さな分子の電子状態と溶媒環境の違いを示唆した。

【報文目録】 "Exchange interaction of O_2 and nitroxide radical encounter pair as studied by time-resolved near IR luminescence spectroscopy of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ ", Mai Kato, Debora Walker, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai, *Chemical Physics Letters*, in press.

【公演目録】 "Relaxation dynamics of $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ by charge transfer quenching in room temperature ionic liquids", M. Kato, T. Yoshida and A. Kawai, 2017 International Conference on Artificial Photosynthesis, Kyoto, 2017. 他 7 件

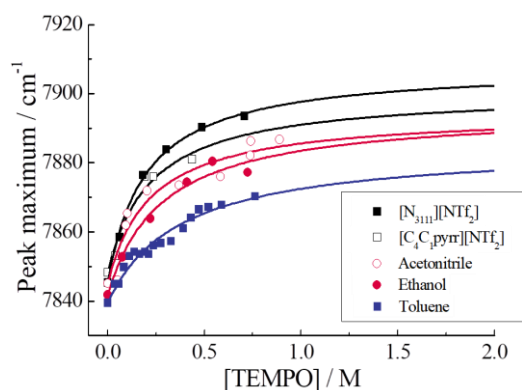


Figure 4. 各溶媒中での $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光スペクトルピークシフトの TEMPO 濃度依存性

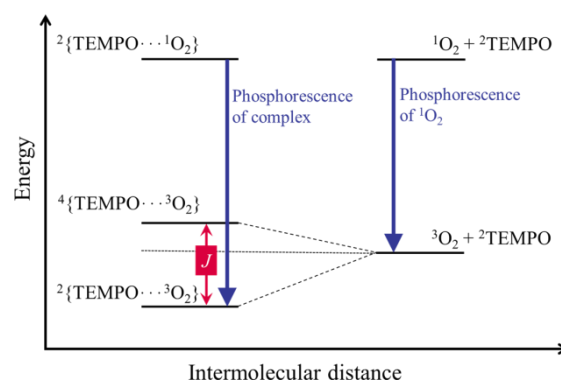


Figure 4. TEMPO- $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の電子交換による消光機構