

イオン液体中での光増感反応による一重項酸素生成

(九大院総理工) ○井上 信洋, 石岡 寿雄, 原田 明

【緒言】

イオン液体はカチオンとアニオンの分子組成で構成されている常温常圧で液体の化合物である。イオン液体は不揮発性、不燃性、特定の官能基を導入することで新たな機能の付加が可能といった特徴を持っている。これらの特徴から種々の反応場としての利用を目的とした研究が行われている。光反応の反応場に用いた例として、イオン液体自体が電子のアクセプターとして機能する場合や、反応に係わる励起状態の分子が長寿命化するという報告がされている^{1),2)}。イオン液体を光反応に用いる事で、新たな反応経路の構築、反応収率の向上が期待できる。

光化学において有用な反応のひとつに励起状態の酸素分子である一重項酸素による酸化が挙げられる。一重項酸素は光化学の中でも付加環化などの反応性を持つ上、有機合成への応用も広い。一重項酸素は基底状態とスピン多重度が異なるため、直接励起により生成させるのが困難である。そのため、通常増感反応と呼ばれる手法が用いられる。イオン液体中では励起分子の寿命が長くなることが予想されるので、より高い収率の反応が期待される。

そこで本研究では種々のイオン液体を光増感反応による一重項酸素生成の溶媒として使用し、イオン液体が一重項酸素生成に及ぼす影響、反応過程を解析する。

【実験】

イオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([bmim][Tf₂N])、ethylammonium nitrate (EAN)、ethylammonium formate (EAF)、propylammonium nitrate (PAN) (Figure. 1)を使用した。

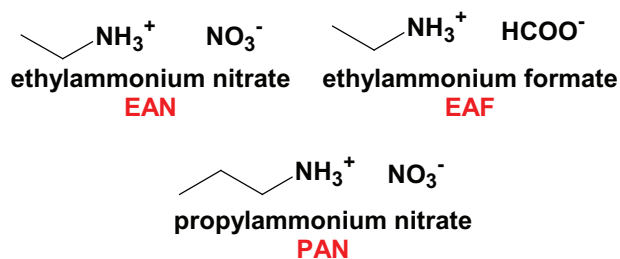


Figure. 1 Molecular structure of EAN, EAF, and PAN.

た。光源に 150W Xe ランプを用いた。増感剤に tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin (TPPS)、methylene blue (MB)を用いた。一重項酸素は反応性の高い活性種であり、直接検出は困難である。そこで、一重項酸素を捕捉する 9,10-diphenylanthracene (DPA)を添加し、安定な化合物にして検出する手法を用いた。捕捉剤である DPA は一重項酸素と定量的に反応して過酸化物を生成する。生成した過酸化物は DPA が持つ 355nm 付近の吸収帯を持たない。そこで、紫外可視吸収スペクトルにおける 355nm の吸光度を測定する事で一重項酸素の生成量を評価した。さらに、電子スピン共鳴スペクトルにより励起増感剤の測定を行い、イオン液体構造が反応に与える影響について検討をした。

【結果と考察】

Figure. 2 に示した 355nm 吸光度の減少率から EAN、[bmim][Tf₂N] 中どちらも水やアセトニトリル中より反応が速く、優れた一重項酸素生成の反応場であることが明らかとなった³⁾。イオン液体は溶存酸素量や粘性において他の分子性溶媒より不利な性質を持つにもかかわらず速い反応を示したことは、励起増感剤が長寿命化したことにより酸素と反応機会が増加したためと考えられる。電子スピン共鳴スペクトル測定において、イオン液体が溶媒の時のみ励起増感剤と見られるスペクトルが観測された(Figure. 3)。アセトニトリル中では観測されなかった。これらのことはイオン液体中で三重項励起増感剤の寿命が長くなるためと考えられる。

また、イオン液体の構造が及ぼす影響を明らかにするため、極性や粘性等の物性がほぼ同一であるイオン液体 EAN、EAF、PAN を用いて一重項酸素生成の評価をした(Figure. 2)。アニオンを置換した EAF は EAN と同様であるのに対し、カチオンを変化させた PAN では一重項酸素の生成が減少した。イミダゾリウムカチオンを持つ [bmim][Tf₂N] ではさらに大きく生成速度が向上している。このことからイオン液体のカチオンが一重項酸素の生成速度に主たる影響を与える事がわかる。

【参考文献】

- 1) Carlos Lee, Timothy Winston, Additya Unni, Richard M, Pagni, Gleb Mamantov, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4919, (1996)
- 2) Mercedes. Alvaro, Belen. Ferrer, Hermenegildo. Garcia, Manoj. Narayana, *Chemical. Physics. Letters.* **362**, 435, (2002)
- 3) N. Inoue, T. Ishioka, A. Harata, *Chemistry Letters.*, **38**, 358, (2009)

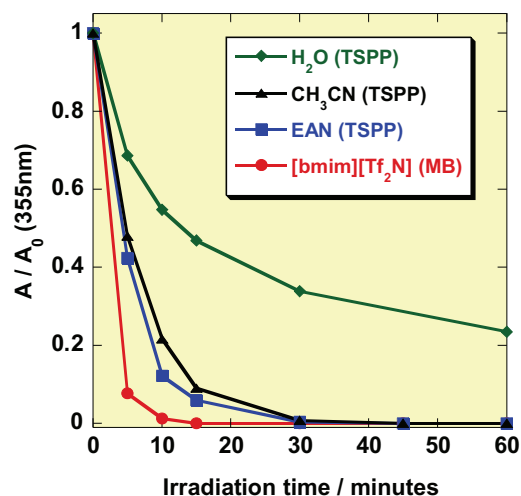


Figure 2. Temporal change in absorbance at 355nm in each solvent.

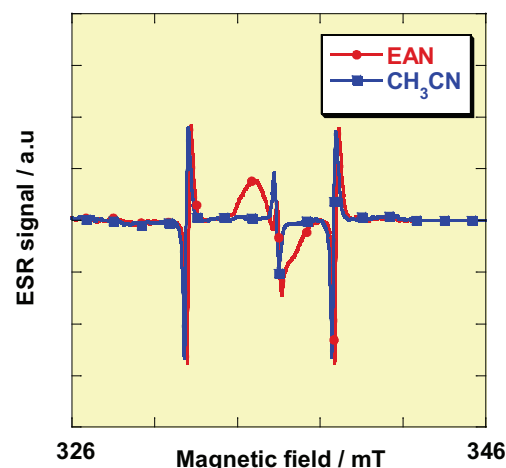


Figure 3 ESR spectrum of EAN and CH₃CN under irradiation.

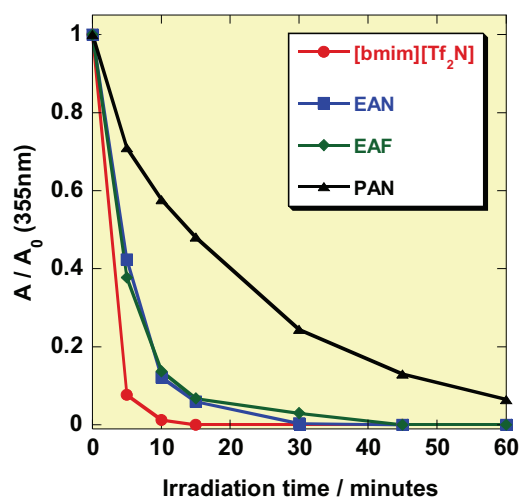


Figure. 4 Structural dependence of ionic liquids on singlet oxygen generation.