

イオン液体中での一重項酸素とアミン系消光剤による消光反応速度定数の測定

(東工大院理工) ○加藤舞, 吉田剛, 河合明雄

Measurement of quenching rate constants of singlet oxygen by amines in ionic liquids

(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、イオン液体中での溶質分子間のエネルギー移動や電子移動による二分子消光速度定数が Stokes-Einstein の式を元に理論計算した拡散速度定数より数倍大きい事が報告されており、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。^[1-3] 本研究室では、代表的な活性酸素の一種である一重項酸素 $^1\text{O}_2(^1\Delta_g)$ を励起分子のモデルとして、イオン液体中における寿命へのアニオンによる影響等を研究してきた。このような実験では、一重項酸素の燐光強度はイオン液体に依存して著しく強度が異なっており、アニオンによる電荷移動消光が示唆されていた。本研究では、光増感反応により生成した一重項酸素とアミン系消光剤による消光速度定数を測定し、電荷移動を伴う消光反応に対するイオン液体の影響の解明を目的とした。

【実験】イオン液体 $[\text{Py}_{14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Chart.1) 中に光増感剤であるローズベンガル (Chart.2) および一重項酸素の消光剤を溶解し、試料とした。消光剤としては、アミン系のトリエチルアミン (TEA), 1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン, トリ-n-ブチルアミン, N,N-ジエチルアニリン, 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンを使用した。まず光増感反応により一重項酸素を生成し、その寿命を $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 光遷移に伴う近赤外領域の燐光強度 (1275 nm) のモニターにより測定した。次に消光速度定数 k_Q を決定するために、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、その結果を Stern-Volmer プロットした。励起光源にはナノ秒 Nd : YAG レーザー第二高調波 (532 nm) を用い、測定はすべて室温、空気飽和条件で行った。

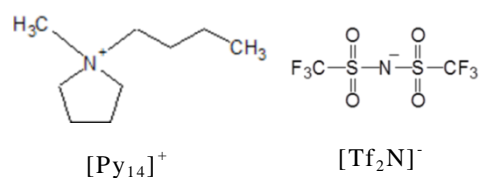


Chart.1 使用したイオン液体

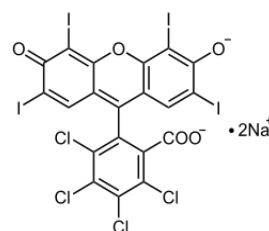


Chart.2 ローズベンガル

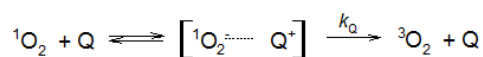


Chart.3 電荷移動を伴う $^1\text{O}_2$ 消光反応

【結果と考察】 Fig.1 に $[\text{Py}_{14}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中での一重項酸素燐光の時間減衰を消光剤 (ここでは TEA) の濃度を変えたサンプル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教減衰を示したため、消光剤による擬一次反応を想定することで減衰速度定数を決定した。Fig.2 は、解析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 TEA による一重項酸素の消光速度定数の値を $k_Q=(1.70\pm 0.05)\times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。

アミン系消光剤と一重項酸素の消光機構には電荷移動とエネルギー移動の 2 種類が考えられるが、振動準位の電子のエネルギー移動は約 $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と測定された k_Q より速いため^[4]、今回の消光反応では電荷移動を伴うことが言える (Chart.3)。また、電荷移動消光では消光剤から一重項酸素へと電子が移動するため、消光剤の酸化電位が低いほど反応が進行しやすい。Fig.3 には、[Py₁₄][Tf₂N]中での各アミン系消光剤による消光反応速度 k_Q の対数を消光剤分子の酸化電位 $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Q}/\text{Q}^+)$ に対してプロットしたものを示した。^[5-7] ここで 2,2,6,6-テトラメチルピペリジンの酸化電位にはピペリジンのものを代用した。プロット点は、ばらつきが大きいものの比例関係が見られることから、 k_Q が $E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{Q}/\text{Q}^+)$ の大きさに依存して変化することがわかる。このことから、[Py₁₄][Tf₂N]中での消光反応において電荷移動相互作用が関与している可能性が高いと考えられる。

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、Rehm-Weller 式に再配向エネルギーの補正を加えた系の自由エネルギー変化 ΔG から、一重項酸素とアミン系消光剤の電荷移動を伴う消光反応メカニズム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] Skrzypczak, A.; Neta, P., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, 107, 7800
- [3] Liang, M.; Kaintz, A.; Baker, G. A.; Maroncelli, M., *J. Phys. Chem. B*, **2012**, 116, 1370
- [4] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1685
- [5] G.Porcal, S.G.Bertolotti, C.M.Previtali, M.V.Encin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, 5, 4123
- [6] S.Yasui, M. Tsujimoto, K. Itoh, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 4715
- [7] Daniel G. Nocera, Harry B. Gray., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7349

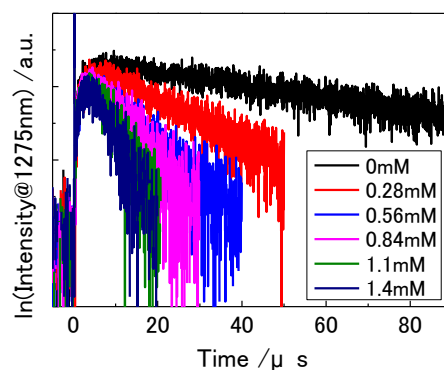


Fig.1 [Py₁₄][Tf₂N]/ローズベンガルサンプル中の一重項酸素時間減衰の TEA 濃度依存性

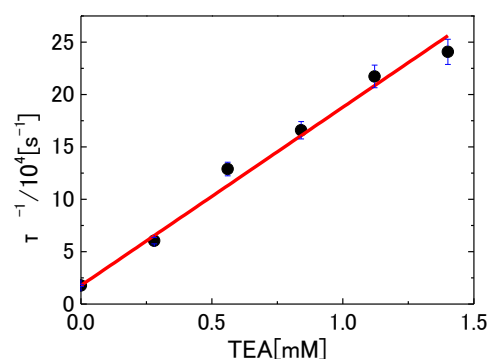


Fig.2 [Py₁₄][Tf₂N]/ローズベンガル/TEA サンプルにおける一重項酸素寿命の Stern-Volmer プロット

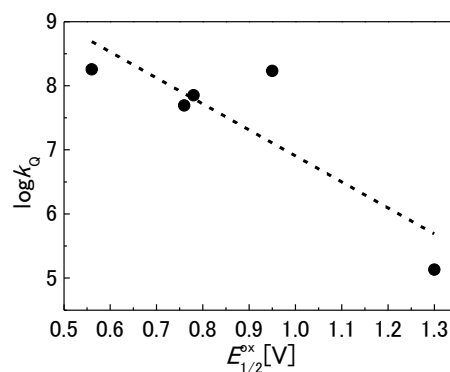


Fig.3 [Py₁₄][Tf₂N]中での一重項酸素の消光速度定数と消光剤分子の酸化電位の依存性