

ピリジニウム系イオン液体中における
一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命のカチオン側鎖長依存性
(東工大院・理工) ○石渡 尚也, 吉田 剛, 河合 明雄

Lifetime of singlet oxygen $O_2(^1\Delta_g)$ in pyridinium ionic liquids
and its dependence on alkyl chain length of cations
(Tokyo Tech.) ○Naoya Ishiwata, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体は、100 °C未満の融点を持つイオン性化合物である。親水性の高いイオン部分と疎水性の強いカチオンアルキル鎖部分とを併せ持つことから、それらが液体構造や溶媒和にどのような影響を与えるかが注目されている。近年、MD シミュレーションにより親水性部と疎水性部とが分離した不均一構造の存在が示唆された¹。本研究では、ごく小さい分子である一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の持つ特徴的な緩和機構に着目し、イオン液体の不均一な液体環境についての知見を得ることを目指した。溶液中の $O_2(^1\Delta_g)$ は、溶媒分子と衝突することで溶媒分子の振動モードを励起して失活する(electronic-to-vibrational energy transfer)ことが知られている²。本研究室では、異なるカチオンを持つ多くのイオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命が測定されており、アルキル側鎖の C-H 伸縮振動により $O_2(^1\Delta_g)$ が失活することやイオン部分による失活が小さいことが示唆されている³。

本報告では、ピリジニウム系イオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ を発生させ、その燐光強度の時間減衰から決定した $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を示す。更に、 $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度に対するカチオン側鎖長やアニオン種依存性をもとに、ピリジニウム系イオン液体の持つ不均一な液体構造について議論する。

【実験】今回使用したイオン液体の構造を図 1 に示した。各サンプルは、活性炭による精製と純水による洗浄を行った。サンプル中の水は $O_2(^1\Delta_g)$ を速やかに消光するため、サンプルは測定前に真空乾燥を行い、測定後の水分量を 800 ppm 未満とした。 $O_2(^1\Delta_g)$ はメチレンブルーを用いた光増感反応により生成させ、励起光源には Nd^{3+} :YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。1275 nm における $O_2(X^3\Sigma_g^-) \leftarrow O_2(a^1\Delta_g)$ 遷移の燐光強度の時間変化を、分光器と近赤外光用の光電子増倍管(Hamamatsu Photonics, H10330-45)とを用いて測定した。

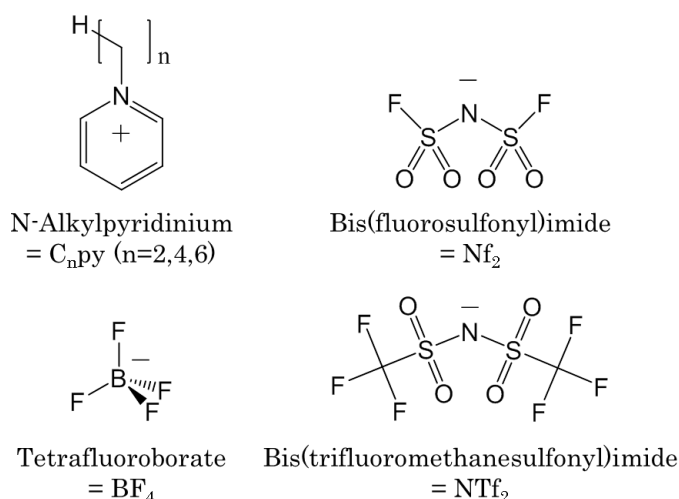


図1 使用したイオン液体の構造式

【結果と考察】 ピリジニウム系イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間変化の例を図 2 に示した。発光強度は、始めに光増感反応による立ち上がりがあり、続いて消光による減衰が見られた。 $O_2(^1\Delta_g)$ の発光強度が時間に対し指数関数的に増加および減衰したことから、double-exponential 式で時間変化曲線を解析し、イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ の失活速度 k を決定した。

失活速度は、およそ $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ であり、カチオンアルキル鎖が長くなるにつれて若干の値の増加がみられた。このことより、ピリジニウム系イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ は、アルキル鎖の C-H 結合により消光されると考えた。溶媒分子の振動モードによる $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度は、各基準振動による消光速度定数の和で表すことができる² ため、カチオン側鎖の C-H 結合が $O_2(^1\Delta_g)$ の消光に寄与する場合、失活速度定数 k/C とアルキル側鎖 C-H 数 N との間には、

$$k/C = k_{\text{chain}} \times N + k' \quad (1)$$

の関係が成立する。ここで C はイオン液体濃度、 k_{chain} はアルキル側鎖 C-H

結合 1 mol あたりの消光速度定数、 k' は切片である。イオン液体 $[C_n\text{py}][\text{Nf}_2]$ ($n=2,4,6$) 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度について、(1)式を用いて解析したところ、 k_{chain} は $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 程度であった(図 3)。これが *n*-alkane の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数($340 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)³ とおよそ一致することから、ピリジニウム系イオン液体においても electronic-to-vibrational energy transfer による $O_2(^1\Delta_g)$ の消光が起きていると結論した。また、(1)式の切片 k' には、ピリジニウム環の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光の寄与が含まれており、イオン対形成等により生ずる不均一な液体構造の影響が k' の大きさに現れると考えられる。当日は、異なるアニオンを持つ他のピリジニウム系イオン液体中における $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度の測定結果についても示し、アルキル側鎖の C-H 結合による $O_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数や、アニオン種類に依存した $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度について議論する。

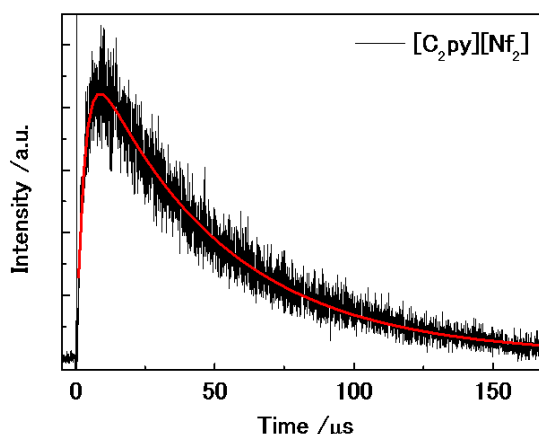


図2 $[C_2\text{py}][\text{Nf}_2]$ 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間変化

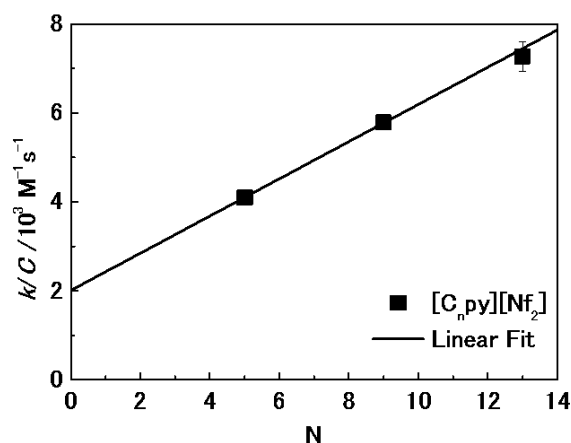


図3 $[C_n\text{py}][\text{Nf}_2]$ 中におけるアルキル側鎖長 N と $O_2(^1\Delta_g)$ 失活速度定数 k/C との関係

- [1] J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3330-3335 (2006)
 [2] R. Schmidt, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **96**, 788-794 (1992)
 [3] T. Yoshida, et al, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 6696-6702 (2015)