

イオン液体中における
一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命のカチオンおよびアニオン依存性
(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 ionic liquids
and its dependence on cations and anions
(Tokyo Tech.) ○Naoya Ishiwata, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体は、構成イオンがイオン対や会合体を形成することで不均一な液体構造を持つと、モル導電率測定などにより示唆されている¹。カチオンのアルキル側鎖長やアニオンサイズの違いがもたらす、会合の状態など不均一な構造の変化は興味深い。本研究では、ごく小さい分子である一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の以下に示す緩和機構に着目し、イオン液体の不均一な液体構造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ことが知られている²。イオン対などの不均一な液体構造は、この衝突による失活過程に影響を与えると期待される。本研究室ではこれまでに、カチオン、アニオンの異なる多くのイオン液体中において $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命が測定されており、カチオンアルキル側鎖の C-H 伸縮振動により $O_2(^1\Delta_g)$ が失活することやカチオン環部分における失活がアニオン種類により異なることが示唆されている³。

本報告ではピリジニウムカチオンを中心に、カチオンアルキル側鎖長やアニオンサイズの異なる様々なイオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ を発生させ、そのりん光強度の時間減衰から決定した $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を示す。そして、 $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命に対するカチオン側鎖長やアニオン種類の影響をもとに、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】色素 Methylene Blue を用いた光増感反応により、様々なイオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ を発生させた。励起光源には、Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm)を用いた。基底状態 $O_2(^3\Sigma_g^-)$ への遷移に伴うりん光を近赤外用光電子増倍管により検出し、発光強度の時間変化を観測した。測定は室温、空気飽和条件下で実施した。

使用したイオン液体のカチオン、アニオンの構造を図 1 に示す。アルキル側鎖長の異なる数種類のカチオンを用いて、 $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命へのアルキル鎖長の影響を調べた。またサイズの異なる 4 種類のアニオンを用いて、イオン対や会合体などの液体構造が与える $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命への効果を検証した。

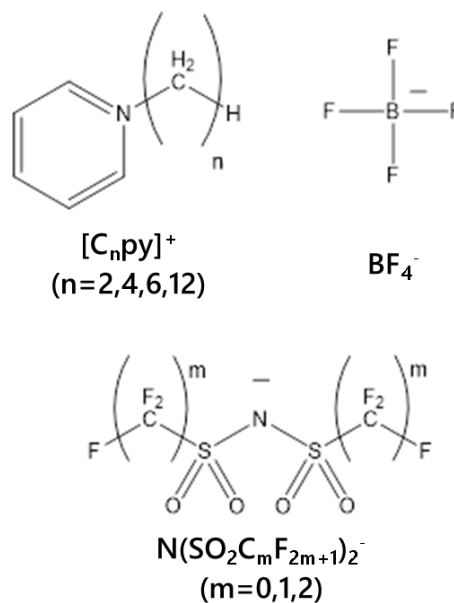


図 1 用いたイオン液体の構造式

【結果と考察】 図2にイオン液体 $[C_n\text{py}]\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ($n=2,4,6,12$) 中における $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光強度の時間変化を示す。信号は $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ の緩和に伴って単一指数関数的に減衰しており、信号の立ち上がりを考慮した double-exponential 式による解析を行うことでイオン液体中における $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 寿命を決定した。

$\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 寿命は、カチオンのアルキル側鎖が長くなるにつれて減少した。分子性溶媒やイオン液体に対する先行研究より、 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ は溶媒分子の C-H、O-H 結合などへのエネルギー移動により消光されることが知られている。そこで、イオン液体濃度当たりの $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数 k とアルキル側鎖上 C-H 結合数 $2n+1$ との関係調べ、図3に示した。イオン液体濃度当たりの消光速度定数は、C-H 結合数に対し一次の相関を示した。また、プロットの傾きは C-H 結合単位濃度当たりの $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数と考えられ、アニオンの種類によらずおよそ $400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。この値は分子性溶媒中における値と一致しており、イオン液体中においてはアルキル側鎖上の C-H 結合により $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ が消光されていると結論した。

一方このプロットの切片には、カチオン環上の C-H 結合による消光の寄与が含まれる。アニオンサイズが大きい程切片の値は小さくなっており、イオン対などの不均一な液体構造の影響が表れていると考えられる。当日は、他の環構造を持つイオン液体中における $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 寿命との比較を通じて、アルキル側鎖の C-H 結合による $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数や、アニオン種類に依存した環上 C-H 結合による $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数について議論する。

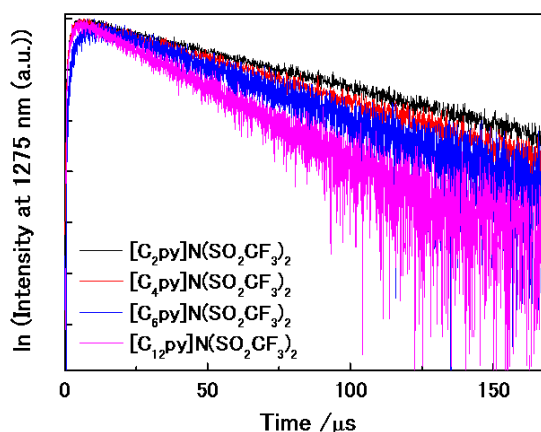


図2 イオン液体中における $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間変化とそのアルキル側鎖長依存性

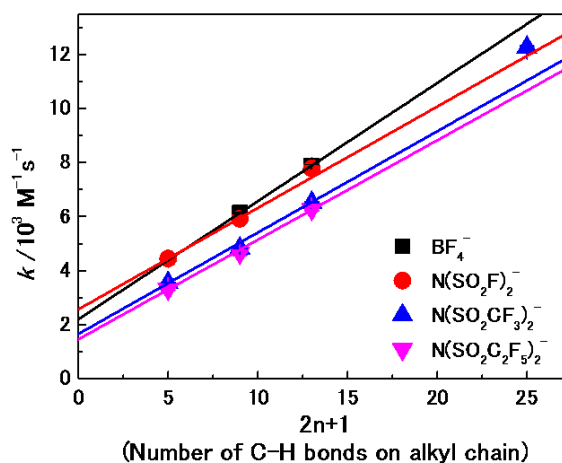


図3 $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ 消光速度定数 k のアルキル側鎖上 C-H 結合数 $2n+1$ への依存性

- [1] H. Tokuda, et al, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19593-19600 (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)