

イオン液体のカチオンCH伸縮振動による一重項酸素消光と アニオンサイズの効果

¹東工大・理学院, ²神奈川大・理
石渡尚也¹, 吉田剛¹, ○河合明雄^{1,2}

Singlet oxygen quenching by CH stretching modes in ionic liquids and its anion dependence

○Naoya Ishiwata¹, Tsuyoshi Yoshida¹, Akio Kawai^{1,2}

¹ Tokyo Institute of Technology, Japan

² Kanagawa University, Japan

【Abstract】 Lifetime of $O_2(a^1\Delta_g)$ in pyridium ionic liquids with various N-alkylchain length was determined by time-resolved near IR measurements for $O_2(a^1\Delta_g)$ phosphorescence. From analysis of decay rates against alkylchain length, quenching rate constants for $O_2(a^1\Delta_g)$ by C-H stretching modes of (1) alkylchain group and (2) pyridinium ring were determined. The rate constant by alkylchain is similar to those in alkane solvent. Meanwhile, remarkable reduction of the rate constant of pyridinium ring C-H was found for ionic liquids with large anions. This effect was discussed on the basis of ion-pair formation in ionic liquids.

【序】 イオン液体は、イオンのみから成る特徴をもち、電気伝導性を示すなど特異な物性を示す。しかし、イオン液体中のカチオンとアニオンが対を形成すると、電荷が中和され、特性に影響する。このようなイオン対やその会合体の影響は、伝導率測定やMDシミュレーションによって研究されており¹、イオン対形成に関わる因子の解明が重要課題である。イオン液体の物性は、(1)カチオンのもつアルキル側鎖長、(2)アニオンの大きさ、などで特徴づけられることが多く、これらの因子がイオン対や会合体の形成に関わる可能性が高い。

イオン液体中のイオン対を調べるため、我々はこれまで、イオン対内の水素結合による赤外吸収の変化²や電荷移動による電子吸収³など、分光学的な研究を行ってきた。しかし、観測可能なイオン液体や実験条件が限られていた。最近では、スペクトル計測とは別に、イオン対が一重項酸素 $O_2(a^1\Delta_g)$ の緩和に与える影響を調べる方法を検討した。 $O_2(a^1\Delta_g)$ は、1270 nm に明瞭なピークをもつリン光を発し、検出が容易である。 $O_2(a^1\Delta_g)$ の寿命は、溶媒との衝突で溶媒分子の振動モードを励起する過程によって決まる⁴。もし、イオン対などのマイクロ構造があると、衝突過程に影響し、寿命に変化が起こる。当研究室では、いくつかのイオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を測定し、カチオンの消光効率がアニオン依存することを見出した⁵。この現象は、イオン液体中のイオン対形成を間接的に知る手がかりになり得る。そこで今回は、ピリジニウムカチオンのイオン液体中で $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を決定し、カチオンのアルキル側鎖長やアニオン種の影響をイオン対に関連して議論した。

【実験】 $O_2(^1\Delta_g)$ の発生は、Methylene Blue を用いた溶存酸素への光増感で行なった。

励起光源は、Nd³⁺:YAG レーザーの第二高調波(532 nm, 10 Hz)を用いた。O₂(¹Δ_g)のリン光は、近赤外用分光器(SolarTII, MS3504)および光電子増倍管(穂間末ホトニクス, H10330-45)の組み合わせで検出した。測定は室温、空気飽和条件下で行なった。

【結果と考察】 Fig.1 は [C_npy]N(SO₂CF₃)₂ (n=2, 4, 6, 12) 中の O₂(¹Δ_g) 発光強度の時間変化で、O₂(¹Δ_g) の立ち上がりと、緩和による単一指数関数減衰が見られる。立ち上がりを考慮した double-exponential 解析から、イオン液体中の O₂(¹Δ_g) 寿命を決定した。同様の実験を 16 種のイオン液体で行った。

O₂(¹Δ_g) 寿命は、カチオンのアルキル側鎖が長いほど減少した。以前の我々の研究によれば、O₂(¹Δ_g) は溶媒分子の C-H 結合へのエネルギー移動で失活する⁵。そこで、今回のピリジニウム系イオン液体について、イオン液体濃度当たりの O₂(¹Δ_g) 消光速度定数 k とアルキル側鎖のメチレン基上 C-H 結合数 N_{CH_2} との関係調べ、図3にプロットした。この図より、 k 値は C-H 結合数に対し一次の相関を示すことが分かる。

次に、プロットの傾きと切片を議論する。傾きは、メチレン基の C-H 結合による O₂(¹Δ_g) 消光速度定数と考えられ、アニオンの種類によらず約 400 M⁻¹s⁻¹ であった。この値は、ピリジニウム系以外のイオン液体やアルカンなどの分子性溶媒中の値⁴と一致したため、アルキル側鎖上の C-H 結合による消光を反映すると結論した。一方で切片は、値がアニオン依存した。この消光は、(1)正電荷が局在するカチオン環、(2)アニオン、の振動で起こると推測される。しかし、アニオンは C-H が無いため、カチオンの C-H が消光に働くと考えた。興味深いことに、カチオン環の C-H 結合による消光速度定数 k_{ring} を、アニオンとカチオンの van der Waals 半径比で調べたところ、アニオンがカチオンより大きい場合、値が小さくなることを見出した。これはイオン対の影響と期待され、討論会で議論する。

【参考文献】 [1] H. Tokuda, et al, J. Phys. Chem. B, 110, 19593 (2006) [2] N. Akai et al. J. Phys. Chem. A, 114, 12662 (2010) [3] T. Ogura et al. J. Phys. Chem. B, 117, 8547 (2013) [4] C. Schweitzer, R. Schmidt, Chem. Rev., 103, 1685 (2003) [5] T. Yoshida, et al, J. Phys. Chem. B, 119, 6696 (2015)

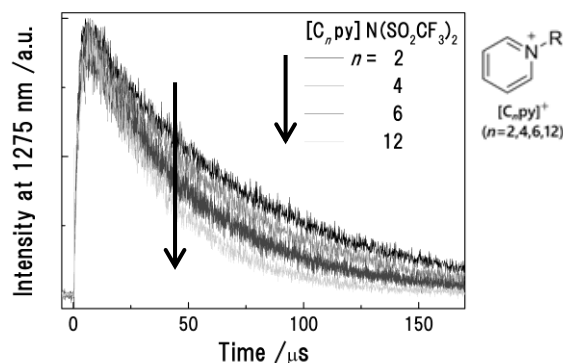


Figure 1 O₂(¹Δ_g) 発光の時間変化に対するカチオンのアルキル鎖 R=CH₃(CH₂)_n の長さ依存性

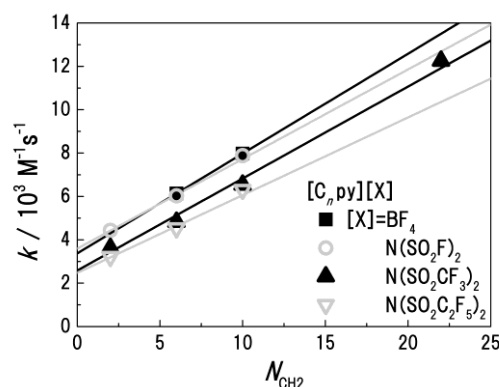


Figure 2 O₂(¹Δ_g) 消光速度定数 k とアルキル鎖のメチレン基の C-H 結合数 N_{CH_2} との関係