4-[2-(1-メチルピリジニウム-4-イル)エチニル]フェノラートのソルバトクロミズムと塩基の影響

(三重大院工)○児玉 尚史・浅野 伸・岡崎 隆男・北川 敏一 Solvatochromism of 4-[2-(1-Methylpyridinium-4-yl)ethynyl]phenolate and Effect of Base (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○ Naofumi Kodama, Shin Asano, Takao Okazaki, Toshikazu Kitagawa

Solvatochromic dyes such as Reichardt's dye have attracted much attention as useful indicators for measurement of relative polarities of solvents. In our previous study solvatochrmoism of 4-[2-(1-methylpyridinium-4-yl)ethynyl]phenolate (1) could not be observed in some protic solvents, because 1 was protonated to 1H⁺ at low concentrations at UV-vis absorption measurements.¹ We report solvatochromic properties of 1 using triethylamine to suppress the protonation.

UV-vis absorption spectra using 9.55×10^{-5} mol/L of 1 showed the longest wavelength absorption peak at 373 nm for 1H⁺ in MeOH (Figure 1). Addition of small amount of Et₃N increases the absorbance of 1 at 456 nm. The absorption peaks of 1 could be also observed in the presence of Et₃N in other protic solvents, EtOH (481 nm) and ionic liquid [BMIM][Tf₂N] (479 nm). A plot of $\Delta E = hc/\lambda_{max}$ of 1 against $E_T(30)$ was found to show a good linear relationship.

Keywords: Solvent effect; Solvatochromism; Betaine; Ionic Liquid

Reichardt の色素はソルバトクロミズムを示し、溶媒の極性パラメータの測定に用いられている。以前の研究では、ベタイン 1 はソルバトクロミズムを示すが、プロトン性溶媒中では、 $1H^+$ が生成して吸収波長を測定できなかった 1。本研究では、 Et_3N を用いてプロトン化を抑制して、1 のソルバトクロミズムについて調べた。

MeOH 中で 1 を濃度 9.55×10^{-5} mol/L で測定したところ、 $1H^+$ の吸収が 373 nm に観測 された(Figure 1)。少量の Et_3N を加えて測定したところ、1 の 456 nm の吸収が大きくなった。イオン液体[BMIM][Tf_2N]中でも 479 nm の極大吸収が観測できた。他の溶媒の結果と合わせて、 $E_T(30)$ に対してプロットしたところ、良い直線関係が見られた。

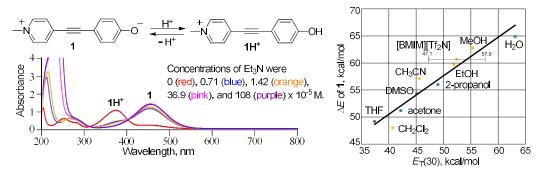


Figure 1. UV-vis absorption spectra of 1 in MeOH and plot of $\Delta E = hc/\lambda_{max}$ of 1 against $E_T(30)$.

Reference 1) Kubota, T; Nonogaki, M; Okazaki, T; Kitagawa, T. 97th Chemical Society of Japan Annual Meeting, 2017, 1F5-39.