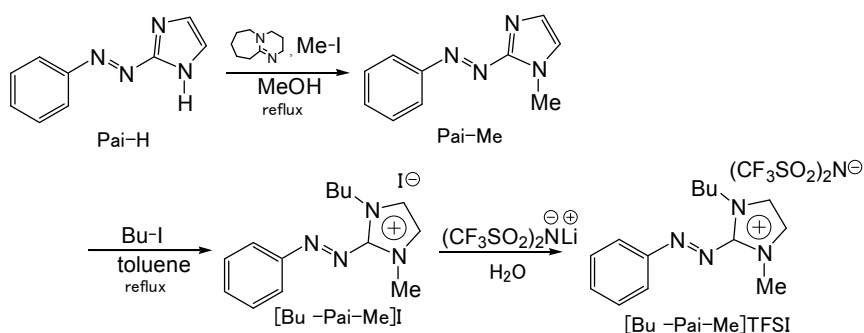


フェニルアゾ置換したイミダゾリウム系イオン液体のフォトクロミズム

(東工大院理工) ○浅香 亨、赤井 伸行、河合 明雄、渋谷 一彦

【序】イオン液体は常温付近で液体の塩で、高粘度性、強いクーロン相互作用を有するなど通常の有機溶媒では見られない特徴を持つ。そして液体中でカチオンとアニオンが部分的に相関を持った不均一な構造の存在が、中性子散乱やラマン散乱などの結果から示唆されている。この不均一な構造をイオン液体の部分構造という。これらの特徴からイオン液体は有機溶媒中とも、また無機電解質水溶液中とも異なる反応場を提供するものと考えられる。

本研究ではフェニルアゾ置換したイミダゾリウム系イオン液体 [Bu-Pai-Me]TFSI (Fig.1) を新たに合成し、3-ブチル-1-メチルイミダゾリウム(=Bmim)系イオン液体 (Fig.2) 中でのフォトクロミズムを追跡した。アゾベンゼンのフォトクロミック反応で起こる大きな構造変化(E体⇌



Z体)が、研究した溶質と溶媒に共通する Bmim カチオン間で形成すると予想される部分構造から、どのように影響を受けるのか興味を持ち研究した。

【実験】①合成 反応スキームを Fig.1 に示す。[Bu-Pai-Me]TFSI はオレンジ色の結晶であり、DSC 測定により融点が 56°C と求められた。2-phenylazoimidazole(=Pai-H)は、既知の方法で合成した。サンプル同定には ¹H-NMR を使用した。

②光異性化の観測

[Bu-Pai-Me]TFSI の溶液に、UV 光(λ=365nm)を照射し、吸収スペクトル変化を観測した。

③量子収率の決定 励起レーザー(λ=355nm)照射による吸光度変化を、過渡吸収法を用いて測定することで、E-Z 光異性化の量子収率を決定した。照射するレーザーパワーをフィルターでコントロールし、サンプル([Bu-Pai-Me]TFSI の溶液)と標準サンプル(ベンゾフェノンのアセトニトリル溶液)それぞれに対する吸光度変化をレーザーパワーに対しプロットした。これらのプロットの傾きをそれぞれ β、β_s とし、380nm における E 体と Z 体の吸光係数の差 Δε を用い、

$$\Phi = \frac{6500 \beta}{\Delta \varepsilon \beta_s}$$

により量子収率を決定した。サンプルには λ=380nm、標準サンプルには λ=520nm のモニター光を使用した。

④熱異性化のパラメータの決定 [Bu-Pai-Me]TFSI の溶液に UV 光を照射し、Z 体に異性化させた

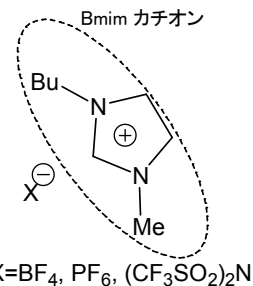


Fig.2 Bmim系イオン液体

後、恒温装置が附属した可視紫外分光光度計で、Z体からE体に戻るときの吸光度($\lambda=360\text{nm}$)の時間変化を測定した。そしてこの時間変化から得られる速度定数を元に、アレニウスパラメーターを決定した。測定温度は 20°C から 2.5°C おきに 35°C まで測定した。

【結果と考察】 Fig.3 に[Bu-Pai-Me]TFSI の BmimTFSI 溶液の 365nm 光の照射時間に対する吸収スペクトルの変化を示す。光照射前にはサンプルは E 体として存在し、 360nm 付近に $\pi\text{-}\pi^*$ 吸収由来によるバンドが観測された。そして照射時間の経過に伴い、 360nm 付近の吸収が減少し、 315nm 付近にシフトしていった。更に 450nm 付近の $n\text{-}\pi^*$ 吸収由来によるバンドで吸光度が増加し、 265nm 、 314nm 、 432nm に等吸収点を得られたことから、[Bu-Pai-Me]TFSI は E-Z 体の 2 相系で存在するフォトクロミックな化合物と分かった。

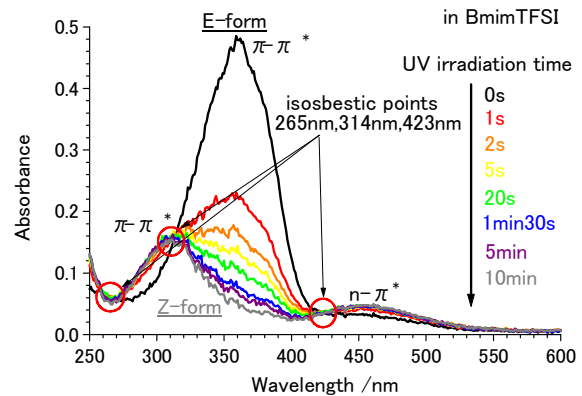


Fig.3 [Bu-Pai-Me]TFSI の吸収スペクトルの時間変化

Fig.4 に過渡吸収法により得られた [Bu-Pai-Me]TFSI の BmimBF₄ 溶液における吸光度変化のレーザーパワープロットを示す。レーザーパワー依存性が一次となる範囲のみを測定し、多光子吸収など他のプロセスの関与を排除してある。サンプルと標準サンプルのプロットの傾きから、[Bu-Pai-Me]TFSI の BmimBF₄ 溶液では光異性化の量子収率が 0.24 と求められた。同様に他の溶媒中で量子収率を求めたところ、有機溶媒中では 0.3 付近、イオン液体中では <0.28 となり、差はあまりないがイオン液体中の方が若干低めという結果が得られた。

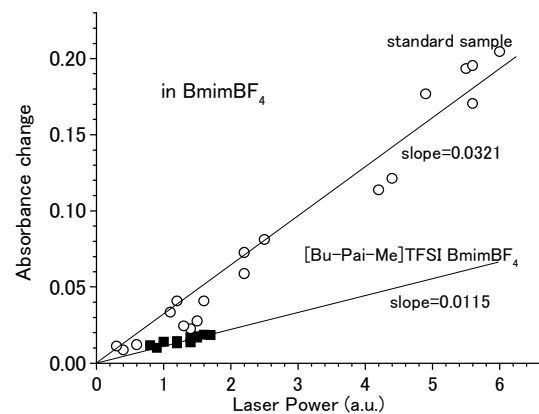


Fig.4 吸光度変化のレーザーパワープロット

[Bu-Pai-Me]TFSI の熱異性化の吸光度変化はいずれも単一指数関数でフィッティングできた。Fig.5 に [Bu-Pai-Me]TFSI の BmimTFSI 溶液における熱異性化のアレニウスプロットを示す。このプロットの傾きと切片から活性化エネルギー E_a と頻度因子 A の対数 $\ln A$ がそれぞれ 80kJ/mol 、 23 と求められた。他の溶媒で同様の測定を行ったところ、イオン液体中でも有機溶媒中でもほぼ等しいアレニウスパラメーターが得られた。

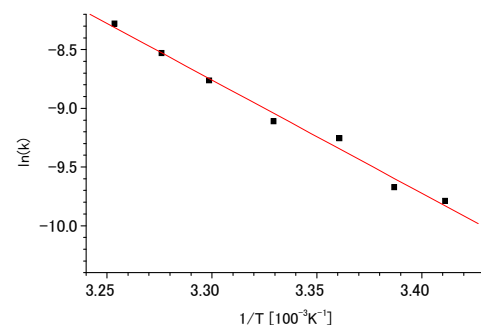


Fig.5 BmimTFSI 中における熱異性化のアレニウスプロット

上記で示した有機溶媒中、イオン液体中における [Bu-Pai-Me]TFSI の異性化の挙動に関して、イオン液体中の部分構造形成とアゾベンゼンの異性化メカニズム(rotation,inversion)から考察した。今後は[Bu-Pai-Me]TFSI 単独での異性化も併せて、より詳細な異性化のメカニズムを検討する予定である。