

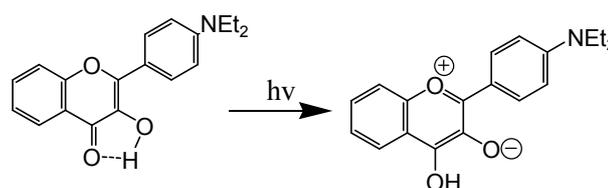
2B06

イオン液体の溶媒和ダイナミクス of 励起状態プロトン移動過程に及ぼす効果

(京大院・理) ○福田 将典, 寺嶋 正秀, 木村 佳文

【序】 近年の構造、物性にかかわる様々な研究から、イオン液体 (Ionic Liquids; ILs) 特有の不均一構造の存在が示唆され、ILs の遅い緩和現象との関係が議論されている。ILs の緩和現象に関しては蛍光スペクトルの時間変化から評価する、いわゆる溶媒和ダイナミクスの研究が系統的になされ、サブナノ秒の時間スケールで緩和する非指数関数の溶媒和ダイナミクスが見出されている[1]。さらにアルキルイミダゾリウムを構成カチオンに持つ ILs ではサブピコ秒の領域でも溶媒和過程が存在する一方で、四級ホスホニウムを構成カチオンに持つ ILs ではこのような過程が観測されないことが分かっている[2]。

このような溶媒の緩和現象は電子移動反応のような大きな電荷の移動を伴う反応に大きく影響する。しかし、ILs の溶媒和ダイナミクスと化学反応との関係については、これまでに一部の電子移動反応について議論があるのみで、プロトン移動



Scheme 1. DEAHF の励起状態プロトン移動反応

反応のような結合の組み換えを伴う反応にいったっては皆無である。そこで我々は溶媒和過程とカップルして励起状態プロトン移動反応を起こす N,N-ジエチルアミノ-3-フラボノール

(DEAHF) に注目した (Scheme 1)。DEAHF は基底状態においては Normal 型であるが、光励起状態後、分子内プロトン移動を起こし Tautomer 体となる。そのため、それぞれの状態からの蛍光が観測される。さらに通常の極性溶媒中では光励起直後はサブピコ秒で断熱的な速いプロトン移動と溶媒和ダイナミクスが競合して起こるとともに、溶媒和過程に伴い反応にポテンシャルバリアが形成し、その後、活性化過程を伴う数十ピコ秒の遅いプロトン移動が起こることが分かっている[3]。本研究では時間分解蛍光スペクトルの解析から ILs のどの時間スケールの溶媒和過程がどのようにプロトン移動反応に影響しているかの解明を試みた。

【実験】 DEAHF は既報の文献に従い合成した[4]。ILs として 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIm]) bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([NTf₂]), 1-ethyl-3-methylimidazolium ([EMIm]) [NTf₂], [BMIm] hexafluorophosphate ([PF₆]), trimethylpropylammonium ([N_{1,1,1,3}]) [NTf₂] (以上関東化学) および trihexyltetradecylphosphonium ([P_{6,6,6,14}]) [NTf₂] (Cytec) を用いた。いずれも真空精製を行った後、用いた。時間分解蛍光の測定はポン

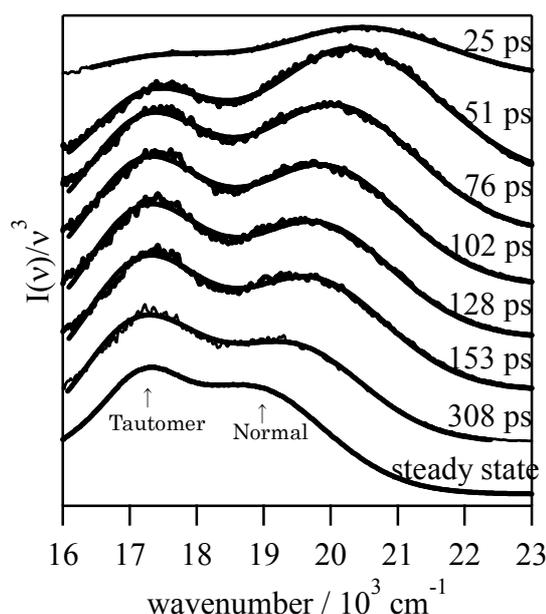


図1 DEAHF/[BMIm][NTf₂]の時間分解スペクトルおよび定常スペクトル

プ光として Ti:Sapphire レーザーの 2 倍波(400nm, 100fs)をもちい、ストリークカメラで検出した。応答関数は約 20ps であった。

【結果と考察】図 1 に[BMIIm][NTf₂]中でのストリークカメラでの時間分解蛍光および定常蛍光スペクトルを示す。19000cm⁻¹ 及び 17000cm⁻¹ 付近の蛍光が Normal および Tautomer 体からの発光である。光励起直後は Normal 体からの発光が支配的であり、数十ピコ秒の時間スケールで低波数シフトする。一方 Tautomer 体の蛍光はピークのシフトと伴うことなく数十ピコ秒の時間スケールで立ち上がり観測される。Normal 体と Tautomer 体の蛍光の時間変化から見積もられる Normal 体からのプロトン移動時間は 110 ps であった。一方 Normal 体の溶媒和過程はストレッチドエクスponentialで再現されその平均寿命は 280 ps であ

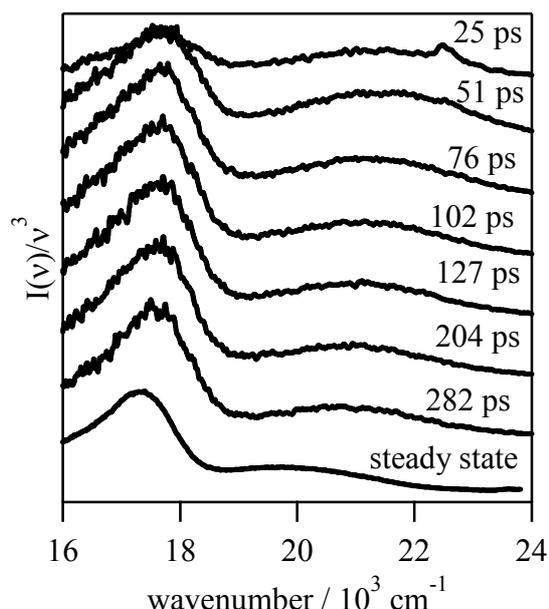


図 2. DEAHF/[P_{6,6,6,14}][NTf₂]の時間分解スペクトルおよび定常スペクトル

った。定性的な傾向は他のイミダゾリウム系 ILs および[N_{1,1,1,3}][NTf₂]でも同じであり (Table)、プロトン移動時間及び溶媒和時間は溶媒の粘度が大きいほ

Table 各イオン液体でのプロトン移動時間と溶媒和時間

	[BMIIm] [NTf ₂]	[EMIm] [NTf ₂]	[BMIIm] [PF ₆]	[N _{1,1,1,3}] [NTf ₂]	[P _{6,6,6,14}] [NTf ₂]
viscosity / cP	45	33	240	70	340
τ_{PT} / ps	110	60	230	110	50
$\langle \tau_{solvation} \rangle$ / ps	240	110	1000	360	3200

ど大きい傾向が見られた。この数十ピコ秒でのプロトン移動の存在は、サブピコ秒の速い溶媒和が反応のポテンシャルバリア形成に寄与していることを示唆している。

一方で、サブピコ秒の溶媒和が存在しないとされている[P_{6,6,6,14}][NTf₂]の時間分解スペクトルを図 2 に示す。[P_{6,6,6,14}][NTf₂]は上記の ILs と比べても粘性が高いため、ナノ秒時間スケールで見られる Normal 体の溶媒和ダイナミクスは 3.2 ns と比べ遅い。一方で、光励起直後から Normal 体と Tautomer 体の強度比はほとんど変わらず、この時間スケールではプロトン移動過程が完了していることを意味する。すなわちポテンシャルバリアを形成するような溶媒和過程が遅いため、プロトン移動が断熱的に進行していると考えられ、イミダゾリウム系 ILs とは反応への溶媒効果が大きく異なることを示唆する。

現在、サブピコ秒から数ピコ秒領域の蛍光測定を Ti:Sapphire レーザーの 2 倍波(400nm, 100fs)をポンプ光、その基本波(800nm, 100fs)をゲート光とする光カーゲート法をもちいて評価をすすめている。講演ではこれらのサブピコ秒でのダイナミクスの解析と合わせて、断熱的な速いプロトン移動過程についても発表する。

[1] H. Jin, G. A. Baker et al., *J. Phys. Chem. B* **111** (2007) 7291.

[2] N. Ito et al., *J. Phys. Chem.*, **108**, (2004) 5771.

[3] P. T. Chou, et al, *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 3777.

[4] M. A. Smith, et al., *J. Heterocyclic Chem.* **5** (1968) 425.