

アゾベンゼン系イオン液体のフォトクロミズム

(東工大院・理工) ○浅香 亨、河森 大樹、赤井 伸行、河合 明雄、渋谷 一彦

【序】イオン液体は塩でありながら、常温付近で液体、高粘度などの特性を持つ物質である。このような興味深く特徴あるイオン液体に、光でスイッチングできる機能を与えることを我々は目指している。この研究では代表的なフォトクロミック分子である azobenzene に注目し、片方のフェニル基を 3-butyl-1-methylimidazolium(=Bmim) 環に置き換えたイオン液体 [Bu-Pai-Me]TFSI (TFSI=bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を新たに合成した(Fig.1)。我々は既に吸収スペクトル測定の実験から、このイオン液体が紫外光照射により E 体から Z 体に光異性化し、逆に Z 体から E 体に熱異性化するフォトクロミック化合物であることを確かめている。本研究では[Bu-Pai-Me]TFSI のフォトクロミズムとしての基本的性質を理解するために、E→Z 光異性化の量子収率および熱異性化のアレニウスパラメータを決定した。また類似の構造で、中性の azobenzene の一つである Pai-Me(Fig.2)についても同様の決定を行い、イオン液体[Bu-Pai-Me]TFSI と比較、考察した。

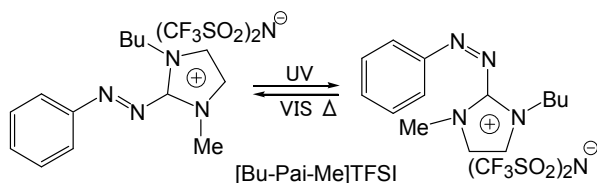


Fig.1 アゾベンゼン系イオン液体 [Bu-Pai-Me]TFSI

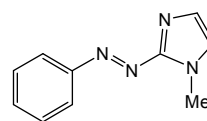


Fig.2 中性のアゾベンゼン Pai-Me

【実験】①量子収率の決定 励起レーザー($\lambda=355\text{nm}$)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。

②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、光異性化により Z 体を生成した。恒温装置が付属した可視紫外分光光度計で、Z 体から E 体への逆反応過程が起こる際の吸光度($\lambda=360\text{nm}$)の経時変化を測定し、熱異性化速度定数 k_t を決定した。測定を 15°C から 40°C までの温度範囲で行い、アレニウスパラメータを決定した。

【結果と考察】① [Bu-Pai-Me]TFSI

各種溶媒中における [Bu-Pai-Me]TFSI の E→Z 光異性化の量子収率の値を Fig.3 に示す。粘度が 1cP 以下の有機溶媒中では量子収率が 0.26~0.27 と大きく、粘度が高い溶媒中ではそれより低い値を示すことが分かった。Bmim 系イオン液体に注目すると、溶媒の粘度が高くなるほど量子収率が減少するような相関が見られる。しかし ethylene glycol 中など他の高粘度溶媒ではその相関から外れている。そのため光異性化の量子収率は、粘度だけでない複合要因でその値が決定されるものと考え

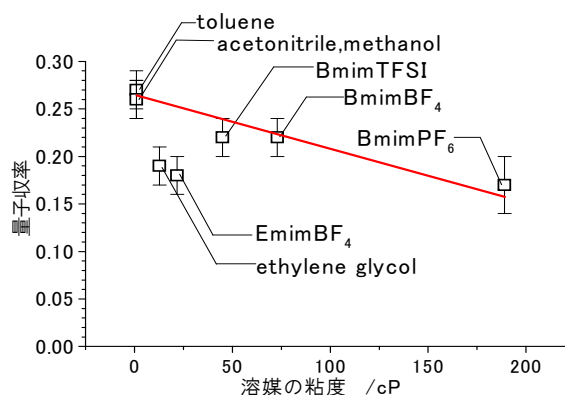


Fig.3 各種溶媒中における E→Z 光異性化の量子収率

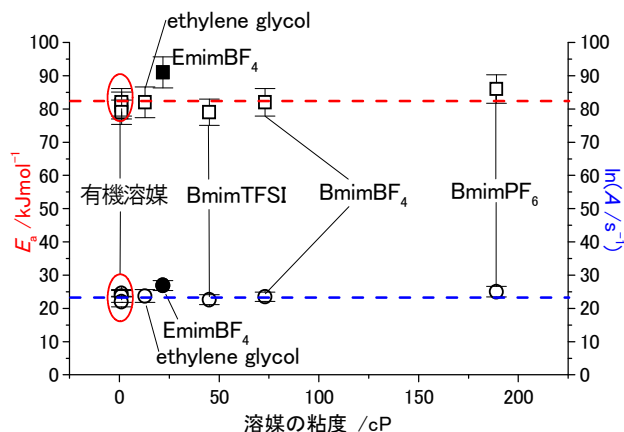


Fig.4 各溶媒中における熱異性化のアレニウスパラメータ
 □■ : E_a ○● : $\ln A$

られる。Fig.4 に各種溶媒中における[Bu-Pai-Me]TFSI の熱異性化のアレニウスパラメータの値を示す。EmimBF₄ 中では他よりやや大きめの値であったが、活性化エネルギー、頻度因子共に、溶媒の粘度依存性は一般に見られず、粘度に応じて変化する光異性化の量子収率とは対照的な結果であった。
 ($E_a=83\text{kJmol}^{-1}$, $\ln(A/s^{-1})=24$)

② Pai-Me と [Bu-Pai-Me]TFSI の比較

Fig.5 に、Pai-Me と [Bu-Pai-Me]TFSI の熱異性化による吸光度の経時変化をプロットした。溶媒は水と 0.1N HCl aq を用い、20°C で測定した。Fig.5 から分かるように HCl aq 中で Pai-Me の寿命が最も短く (~10³s)、それ以外は 10⁴s 程度であった。Azobenzene では HCl aq 中で酸濃度の増加と共に、 k_t が増大することが報告されている^[1]。そのため Pai-Me の k_t の酸濃度依存性は妥当だが、逆に [Bu-Pai-Me]TFSI では水中より HCl aq 中の方が k_t が小さいことは興味深い。

Table 1 に低粘度溶媒中における Pai-Me の熱異性化のアレニウスパラメータを示す。他の溶媒中に比べ、0.1N HCl aq 中で値が大きい。この理由を以下のように考察した。Pai-Me は共鳴構造式(Fig.6) から N=N 結合の塩基性が他の azobenzene に比べて大きいと予想される。そのためプロトンが溶液中に存在すると、N=N 結合近傍に H⁺ が存在し、N=N 結合が単結合になり、N-N 結合周りで回転する異性化のパスが開けると考えられる。それに対して、[Bu-Pai-Me]TFSI の場合、azobenzene 部位がカチオンなのでプロトンが電氣的に近づけず、N=N 結合は二重結合のままで、回転するような異性化のパスは生じえない。この異性化プロセスの差異が測定したアレニウスパラメータの違いを反映していると考えられる。

solvent	E_a/kJmol^{-1}	$\ln(A/s^{-1})$
toluene	93 ± 10	26 ± 4
acetonitrile	87 ± 4	25 ± 2
water	90 ± 3	27 ± 1
0.1N HCl aq	105 ± 12	35 ± 5

Table 1 Pai-Me の熱異性化のアレニウスパラメータ

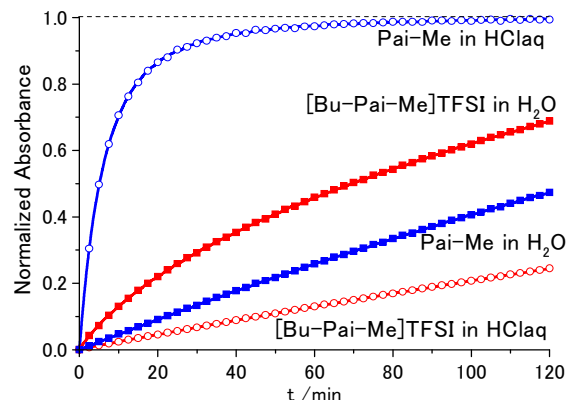


Fig.5 Pai-Me と [Bu-Pai-Me]TFSI の水、HCl aq 中における吸光度の経時変化。吸光度は $t=0$ で 0、 $t=\infty$ で 1 となるように規格化した。

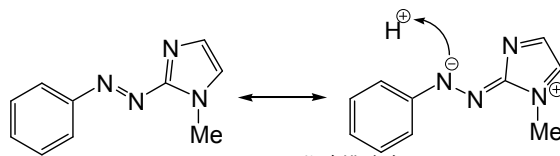


Fig.6 Pai-Me の共鳴構造式

【参考文献】 [1] G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, **1938**, 633-642.