

## イオン液体中における 9,9'-ビアントリルの電荷移動反応ダイナミクス：

## 蛍光の動的ストークスシフトの温度依存性

(阪大院・基礎工・極量セ)

○大石 章人, 伊籐 剛志, 安田 雅一, 伊都 将司, 長澤 裕, 宮坂 博

【序】 イオン液体は通常の液体とは異なる種々の物性を持つ。特にイオン液体がアニオンとカチオンからなる熔融塩であることは、巨視的には電導性の起源となるとともに、微視的には特異的な溶媒和構造やダイナミクスを引き起こすと考えられている。このようなイオン液体の特異性は、電子移動反応のような極性の大きく変化する溶質の反応過程に対しては、通常の溶媒系とは大きく異なる挙動を誘起する可能性があり、通常の溶媒中においてその挙動が明らかにされている系を用いて、イオン液体中における反応挙動を計測し比較検討を行うことにより、イオン液体の微視的な溶媒和構造やダイナミクスを明らかにすることが期待できる。以上のような観点から、今回は、1-Butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (bmimTFSI)中における 9,9'-ビアントリル (BA) の光誘起電荷分離反応とその温度依存性について研究を行った。

BA は、Fig.1 に示すように 2 つのアントラセンが共有結合で連結した対称的な構造をしている。無極性溶媒中では光励起後に電荷分離過程は起こらないが、極性溶媒系では 2 つのアントリル基の間で電荷分離が進行し、大きなストークスシフトを持つブロードな蛍光が観測される。また、非プロトン性の極性溶媒においては溶媒和がこの電荷分離過程の律速となると報告されている [1,2]。

【実験】 BA は、アントラキノン還元することにより合成した。得られた結晶はトルエン、無水酢酸で再結晶した後、昇華精製を行うことにより不純物を取り除いた。溶媒には 48 時間減圧乾燥した bmimTFSI を用いた。時間分解蛍光は、励起光として Ti:sapphire レーザーの第二高調波 (390 nm) を用い、時間相関単一光子計測法 (時間分解能~30 ps) により測定した。また時間分解蛍光スペクトルは、蛍光減衰曲線を多くの波長で測定し、スペクトルを再構築して求めた。

【結果と考察】 bmimTFSI (293K) 中における時間分解蛍光スペクトルを Fig.1 に示す。時間の経過と共に、ピーク波数が低波数側にシフトするのが観測された。これは、電荷分離後、時間の経過とともに溶媒和が進行し、電荷分離状態が安定化するためと考えられる。このダイナミクスの時間スケールを得るため、各時間分解蛍光スペクトルを log-normal フィットすること

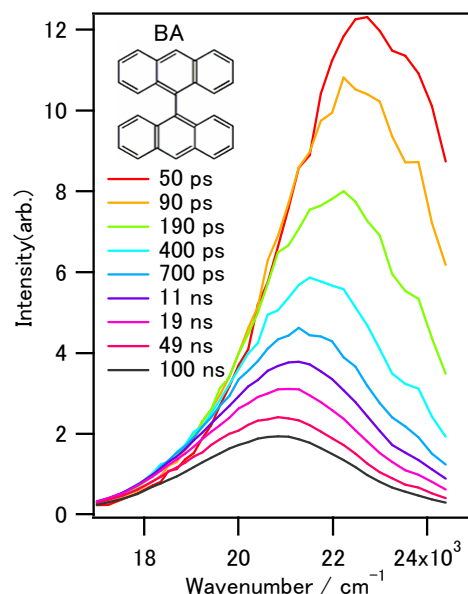


Fig.1 BA / bmimTFSI(293K)における時間分解蛍光スペクトル

によりピーク波数を決定し、その時間変化を求めた。253K から 333K までの温度範囲における結果を Fig.2 に示す。この図からも明らかなように、温度の低下とともに、動的ストークスシフトは速く完了するようになるが、どの温度においても単一指数関数では再現できない複雑な時間変化を示した。

いくつかのイオン液体溶媒中における色素の動的ストークスシフトの報告例においても、その時間変化は単一指数関数的にならないことが示されている [3]。今回の BA / bmimTFSI の系においてもピーク波数の時間変化の解析には、少なくとも 3 成分の指数関数が必要であり、293K における時定数は 95 ps (42%), 640 ps (48%), 5.5 ns (10%) となり、広範囲の時間領域で溶媒和が進行することがわかった。特に ns 以降の遅い成分は、高温になるほどその遅い緩和成分の寄与が小さくなるとともに、十分に長い時間領域での蛍光は高波数側に極大を持つようになる。すなわち、単純に緩和過程が速くなっただけでなく、低温では可能であった溶媒和による溶質の安定化が、高温になるにつれて消失していることを示唆する。

この理由を探るために、実験から求めた平均時定数  $\langle \tau \rangle$  の  $1/T(K)$  に対するアレニウスプロットを Fig.3 に示す。これから求めたストークスシフトの活性化エネルギーの値は  $1990\text{cm}^{-1}$  であり、bmimTFSI の粘度の見かけの活性化エネルギー  $2310\text{cm}^{-1}$  と近い値になった。このことは、おおむねの溶媒和ダイナミクスは粘性に依存しているが、微視的には特異的な溶媒和構造が、ns 以降のストークスシフトに大きな影響を与えていると考えられる。

発表では、bmimTFSI と異なるアニオン種からなるイオン液体 bmimPF<sub>6</sub>, bmimBF<sub>4</sub> などにおける結果についても報告し、また電荷分離反応ダイナミクスとも詳細に比較考察を行う予定である。

[1] F. Schneider, E. Lippert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 1155

[2] N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 3383

[3] J.A.Ingram, R.S.Moog, N.Ito, R.Biswas, M. Maroncelli, *J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 5926

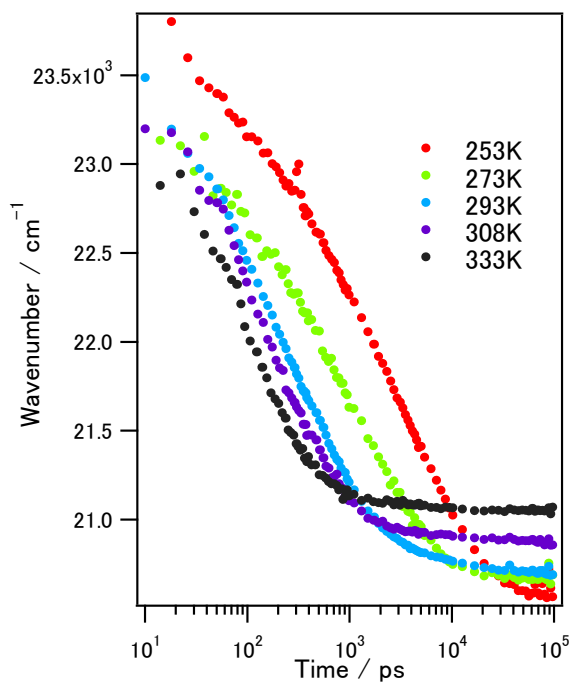


Fig.2 BA / bmimTFSI 系の各温度におけるピーク波数の時間変化

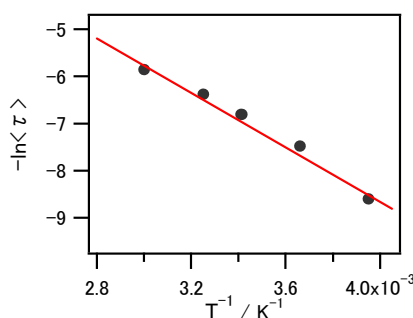


Fig.3 ピークシフトの平均時定数  $\langle \tau \rangle$  の  $1/T(K)$  に対するアレニウスプロット