

イオン液体中での励起状態プロトン移動過程の検討

(京大院理) 福田 将典, 須田 佳代, 寺嶋 正秀, ○木村 佳文

1. はじめに

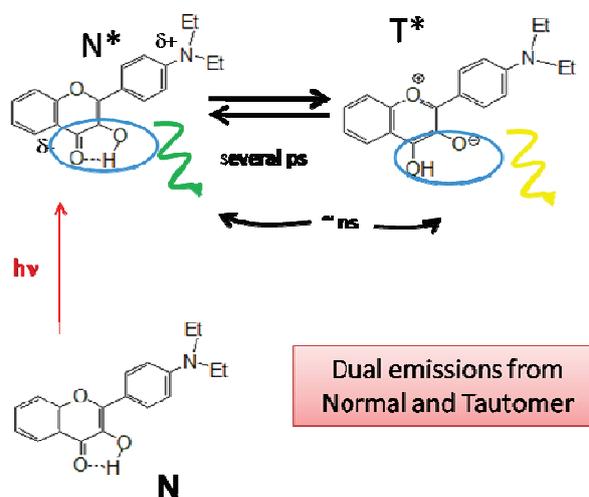
これまでの溶媒和ダイナミクスに関する研究により、イオン液体は通常の液体と異なりサブピコ秒からナノ秒にわたる広い時間領域で溶媒和の揺らぎが存在することが明らかとなっている。また、近年イオン液体が不均一な局所構造を示すことがさまざまな実験手法から示唆されており、溶媒和揺らぎとのかかわりに関しても検討が進められている。

われわれの研究グループではこのイオン液体の溶媒和揺らぎが、化学反応におよぼす影響を検討するため、N,N-ジエチルアミノ-3-フラボノール (DEAHF) の励起状態分子内プロトン移動過程を対象に検討を進めてきた。

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[1]。両者からの発光ダイナミクスを観測することにより、プロトン移動過程の詳細を検討することができる。昨年度の分子科学討論会において、ストリークカメラをもちいて種々のイオン液体中でのプロトン移動過程を検討した結果を報告した。そこではプロトン移動過程は数十ピコ秒のオーダーで起こり、イオン液体の平均の溶媒和時間（およそ数百ピコ秒）に比べて十分に速いことを明らかにした[2]。しかしながら数十ピコ秒より速い時間スケールに関しては装置の時間分解能の関係上、評価することが困難であった。今回、我々は光カーゲート法をもちいた高速時間分解蛍光検出を行い、DEAHF の励起状態ダイナミクスを測定した結果を報告する。

2. 実験

DEAHF は既報の文献に従い合成した[3]。イオン液体としては 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([BMIm][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



Dual emissions from Normal and Tautomer

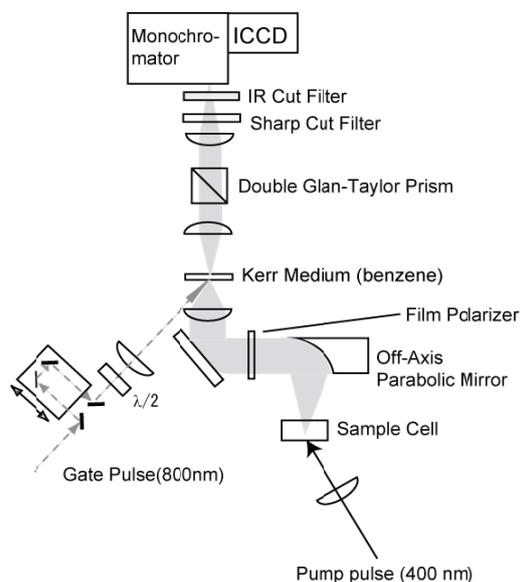


図 1. 実験装置図

後、測定に用いた。

実験装置の概略を図1に示す。チタンサファイア再生増幅器からの出力の倍波(400nm)を励起光としてもちい、基本波をゲート光として利用した。カーゲートの媒体としてはベンゼンを用い、検出には ICCD カメラを用いて漏れ蛍光を減少させ S/N を向上させた。装置の応答関数は約 250fs であった。サンプルはフローの条件下で測定を行った。

3. 結果と考察

図2に測定の結果得られた典型的な時間分解スペクトルを示す。[BMIm][PF₆]の例に示されるように、励起直後に現れる高エネルギー側の蛍光が Normal 体によるものであり、時間とともに Normal 体の蛍光が低エネルギー側にストークスシフトしていく様子がわかる。またさらに低エネルギー側に Tautomer の発光に由来する成分が時間とともにその強度を増していく様子が観測される。

イオン液体の種類を変えても、ほぼ同様のダイナミクスが観測されるが、Normal 体の蛍光のダイナミックストークスシフトの様子や、Tautomer 体の立ち上がりの様子がイオン液体の種類によって変化することが明らかとなった。たとえば図に示されるように [P_{6,6,6,14}][NTf₂]においては励起直後の非常に早い段階で、Tautomer の発光が見られる。

これらの蛍光のダイナミクスを評価するために、各時刻におけるスペクトルを二つの Log-Normal 関数でフィットした結果が図中の黒の実線であり、スペクトル変化を適切にとらえていることがわかる。この関数を積分することにより Tautomer 体の立ち上がり時間を評価したところ、[BMIm][PF₆]では 6.5 ps (40%) および 41 ps (60%) (カッコ内は強度の割合)で立ち上がるのに対し、[P_{6,6,6,14}][NTf₂]では 1ps 以下の立ち上がりが 25%であり、のこりが 7.2 ps で立ち上がることが分かった。これらの違いの詳細、ならびに他のイオン液体との比較についてはポスターで詳しく発表する予定である。

References

- [1] P. T. Chou, et al., *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 3777.
- [2] M. Fukuda, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **463** (2008) 364.
- [3] M. A. Smith, et al., *J. Heterocyclic Chem.* **5** (1968) 425.

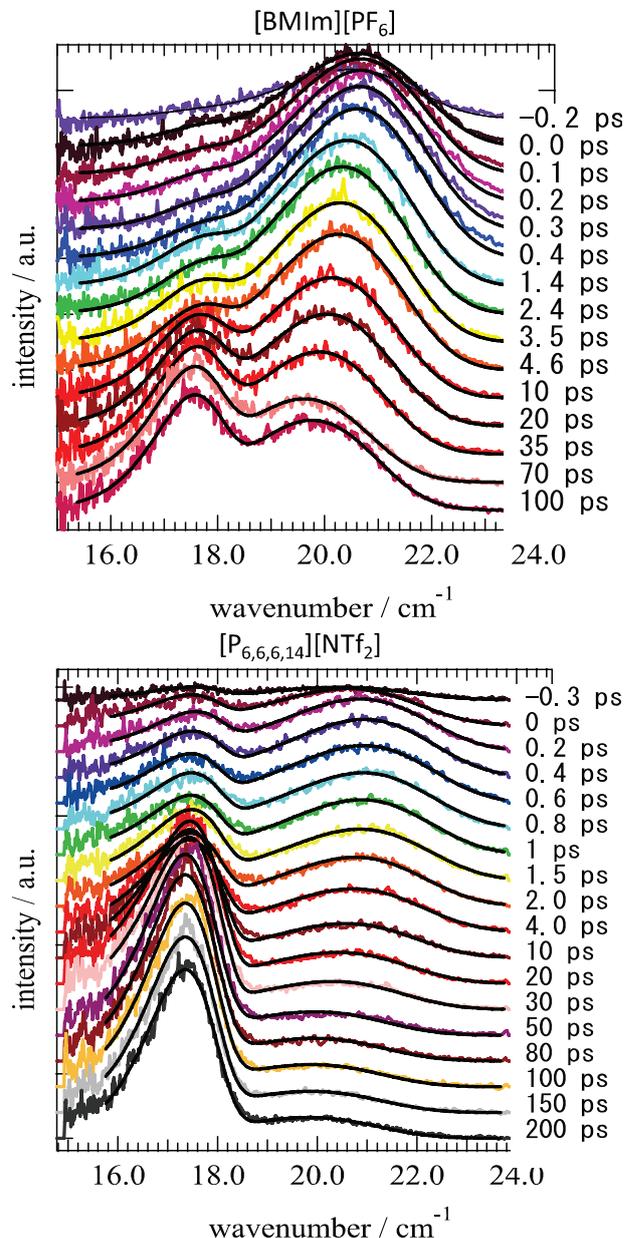


図2 時間分解蛍光スペクトル