

3P030

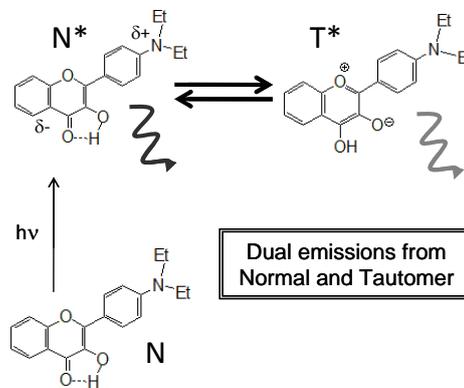
イオン液体中における光化学反応の励起波長依存性と構造特異性効果の検討

○須田佳代、寺嶋正秀、木村佳文（京大院理）

【緒言】 室温で液体の塩であるイオン液体は、カチオンとアニオンの電荷、さらにカチオンに存在する非極性部位が混在することにより特徴的な局所構造を持つことが示唆されている。しかしこの局所構造が、イオン液体中の反応ダイナミクスにどのような影響を与えているか未だ明らかにされていないのが現状である。本研究ではこの点を明らかにするために、4-N,N-Diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF) の分子内プロトン移動反応(Scheme. 1)の光励起波長依存性に着目した。我々は定常蛍光の測定により、励起波長により Normal 体とプロトン移動後の Tautomer 体の蛍光強度が大きく変化することを見出した[1]。これはイオン液体中で溶質分子が局所構造に不均一に分布しているために生じるものと考えられ、その詳細を明らかにすることで、イオン液体の局所構造と反応性との関係を明らかにすることが可能であると考えた。今回、分子性溶媒とイオン液体を用いて定常蛍光スペクトルを詳細に検討するとともに、イオン液体中での時間分解蛍光ダイナミクスの励起波長依存性の測定をおこない、プロトン移動過程の詳細を検討した。

【実験】 定常蛍光の測定にはトリアセチン、アセトニトリル、DMSO、酢酸エチルの分子性溶媒とイミダゾリウム系イオン液体[BMIm][PF₆]、[BMIm][NTf₂]、ホスホニウム系イオン液体[P_{6,6,6,14}][NTf₂]を溶媒として用いた。すべてのイオン液体は測定前に真空乾燥により精製した。定常蛍光スペクトルは励起波長を 380nm から 470nm まで変えて測定を行い、サンプルの水分量はカールフィッシャー水分量測定器を用いて測定した。時間分解蛍光の測定は、励起光として Ti:Sapphire レーザーの 2 倍波(400nm, 100fs) と、自作の OPA の出力による 470nm を用い、光カーゲート法（応答関数:~650fs）によって行った。イオン液体は[EMIm][NTf₂]、[BMIm][PF₆]、[P_{2,2,2,8}][NTf₂]、[P_{6,6,6,14}][NTf₂]を用いた。

【結果と考察】 Fig. 1 にトリアセチンと[P_{6,6,6,14}][NTf₂]の定常蛍光スペクトルを示す。トリアセチン中では励起波長が 420nm より長波長領域で励起波長依存性が観測されたが、他の分子性溶媒では励起波長依存性は観測されなかった。一方、今回用いたすべてのイオン液体中で、励起波長の



Scheme. 1 Proton transfer of DEAHF.

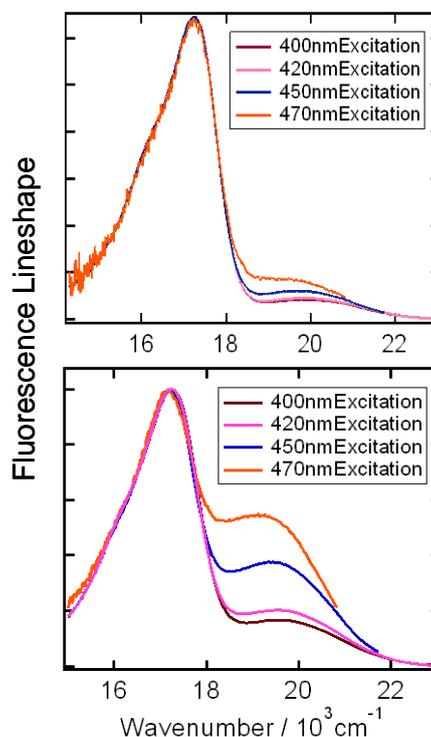


Fig. 1. Excitation wavelength dependence of fluorescence spectra of DEAHF in triacetin (upper) and [P_{6,6,6,14}][NTf₂] (bottom).

長波長シフトとともに連続的なスペクトル変化が観測された。特に長いアルキル鎖長を持つ[P_{6,6,6,14}][NTf₂]中では依存性が顕著であった。また、定常蛍光測定において分子性溶媒中、イオン液体中の水分量は、数百 ppm のオーダーではスペクトルに影響しなかった。この結果を定量化したものが Fig. 2 である。ここでは Tautomer 体の蛍光収率を Normal 体と Tautomer 体の蛍光ピーク比をを求めることで評価した。[P_{6,6,6,14}][NTf₂]に着目すると、400nm 励起の Tautomer 体の収率は非極性分子性溶媒中のそれに近い値を示すが、470nm 励起のときは極性分子性溶媒中のものと同程度の値を示していることがわかる。このことから、アルキル鎖長による構造特異性により、イオン液体中では溶質は不均一に分布し、極性、非極性部位によって励起波長依存性がもたらされている可能性が考えられる。

Fig. 3 に [BMIm][PF₆]中で測定した時間分解蛍光スペクトルの一例を示す。光励起直後は、Normal 体(19000~20000cm⁻¹)からの蛍光が支配的であるが、数ピコ秒で Tautomer 体(17000~18000cm⁻¹)の立ち上がりが観測されており、プロトン移動反応は 400nm 励起の場合と同様にサブピコ秒から生じることを示している。一方、200ps での蛍光スペクトルにおける Tautomer 体と Normal 体の蛍光強度比は、400nm 励起のものと比較すると定常蛍光測定の結果と同様に 470nm 励起の場合明らかに Tautomer 体が小さい。実際に Normal 体と Tautomer 体の各々の成分強度の時間変化の評価を行ったところ、Tautomer 体の平均立ち上がり時間は 400nm 励起のときよりも遅くなっていることが示された。これらの結果から、反応初期過程における反応性の違いが蛍光収率の違いをもたらしていると考えられ、400nm 励起より 470nm 励起での反応障壁は大きくなっていることに起因するものと推察される。すなわち、光励起後溶媒和が緩和する前の段階で反応ポテンシャル曲面が励起波長により異なることを示唆しており、溶質分子のイオン液体中での不均一分布を反映したものと考えられる。

講演では、定常蛍光と時間分解蛍光の結果を合わせてイオン液体の構造特異性とプロトン移動反応の関係性をより定量的に議論する。

[1] Y. Kimura et al., *J. Phys. Chem. B*, 114, 11847-11858 (2010)

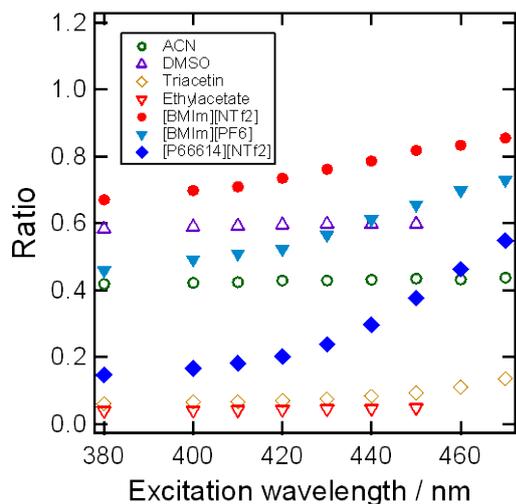


Fig. 2. Ratio of the normal form and the tautomer form in several solvents plotted the excitation wavelength from 380 to 470nm. (In DMSO and ethylacetate, from 380 to 450nm)

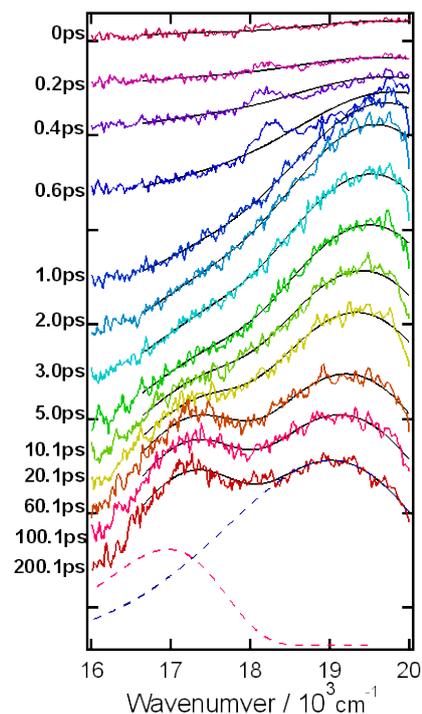


Fig. 3. Time-resolved fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF₆] with the 470nm excitation.