

プロトン性イオン液体中における 6-ヒドロキシキノリンの プロトン移動ダイナミクス

(京大院理) ○小林慧、寺嶋正秀、木村佳文

【序】強酸と強塩基の混合溶液であるプロトン性イオン液体は、プロトン伝導性をもつイオン液体として燃料電池などへの応用など様々な分野で非常に興味を持たれており、その基礎的な物性の研究が進められている。このプロトン性イオン液体のもつプロトン伝導性を多様な角度から検討していくことは非常に重要な課題であると考えられる。今回、我々は分子分光の観点からこの問題にアプローチすることを検討した。

6-ヒドロキシキノリン(6HQ)は、基底状態において溶媒の pH の違いにより中性(N)型、プロトン解離(A)型・結合(C)型、および互変異(T)型の分子が存在することがわかっている(図1)[1]。また電子励起状態においては、この分子の持つ酸解離定数がことなり、溶媒によって多様なダイナミクスが観測される[1]。そこで 6HQ をプローブ分子としてプロトン性イオン液体のもつ酸解離を評価するとともに、6HQ の反応ダイナミクスを通してプロトン性イオン液体のプロトン移動性を評価することを試みた。

【実験】今回プロトン性イオン液体(PIL)としてジエチルメチルアミン(DEA)とトリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)の 1:1 混合溶液である[DEAH][TfO]を用いた。PIL は冷却条件下で等量混合したものを 2 週間以上 80°C で真空乾燥して脱水、精製したものを用いた。最終的な水分量は 89 ppm であった。測定に際しては、アルゴン雰囲気下でサンプルを調整し、1mm の光路長の石英セルに封緘して利用した。またプロトン性イオン液体とカチオンの構造の類似した [P₁₃][NTf₂](N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド)を参照イオン液体として利用した(水分量 48ppm)。

時間分解蛍光測定には、励起光源として Ti:Sapphire レーザーの倍波励起システムを利用した自作の OPA システムによって 630nm を作成し、その倍波 (315 nm) を利用した。励起・検出はマジックアングルで行い、ストリークカメラで時間分解蛍光を評価した。

【結果と考察】 図1および図2に 6HQ の定常蛍光および定常吸収の結果を示す。文献のスペク

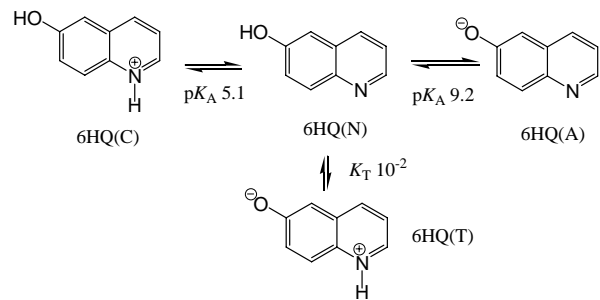


図1. 6HQ の酸塩基平衡

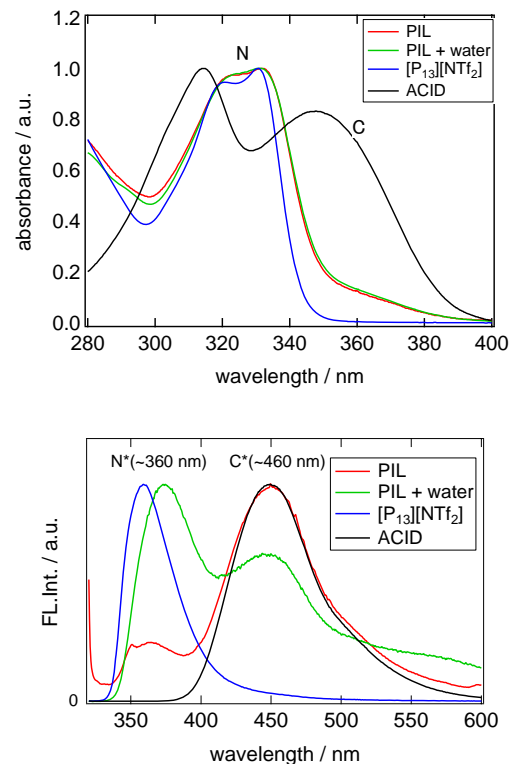


図2. 種々のイオン液体および酸溶液中における 6HQ の定常吸収および蛍光スペクトル

トルと比較すると普通のイオン液体[P₁₃][NTf₂]中では、N型で存在する。図中の ACID はアセトニトリルに硫酸を混合した酸性溶液中(pH<1)でのスペクトルで、C型のものに相当する。PIL 中では主にN型のスペクトルが支配的であるが、350nm以上の長波長側に広がりを見せておりC型が一部存在していることがわかる。今回用いたアミンとスルホン酸の水溶液中での pKa 値から考えると、N型の存在が予測され、このことはプロトン性イオン液体の pKa を評価するうえでも興味深い。一方定常蛍光スペクトルをみると、[P₁₃][NTf₂]中ならびに ACID 中のものはそれぞれ文献の N型およびC型の蛍光スペクトルと同じである。PIL 中ではC型の蛍光が支配的になっており励起状態でN型からC型への反応が進行していることを示唆している。

図3にPIL中での時間分解蛍光スペクトルを示す。励起直後にN型分子(365 nm)とC型分子(460 nm)の両方の蛍光が観測され、N型の蛍光が非常に早く減衰する。各々領域における時間変化を種々の溶媒中で示したのが図4である。PIL中ではN型の蛍光はほぼ単一指数関数で減衰(1.6ns)するのに対し、C型の蛍光にはナノ程度の速い成分と29ns程度でゆっくり減衰する成分が観測された。一方でACID中では速い減衰成分は観測されず、PIL中では何らかの分子間のプロトン移動が生じていることがわかる。さらに、PILと水を体積比50:1で混合した溶媒を用いて同様に蛍光強度の時間変化を調べると、N型の蛍光寿命がPIL中のものより短くなり、C型の蛍光減衰が非常に加速されることがわかった。

図5に初期ダイナミクスを拡大した様子を表す。C型のみしか観測されないACID中では蛍光減衰はこの時間領域ではほとんど観測されないが、PIL中では先ほど述べたようにC型に0.65 ns程度の速い減衰が観測される。一方でPILと水を混合した溶液中では励起後にC型の蛍光が立ち上がる様子が観測される。この原因については、プロトン性イオン液体に対して水をこの程度の濃度まで加えると、プロトン性イオン液体を構成するカチオン[DEMAH]と水分子との間にプロトン解離・結合の平衡が存在し、そこから励起状態の6HQ分子にプロトンを渡す過程が起きていると考えられる。講演では、水分量依存性などの評価も合わせて反応メカニズムを検討した結果を発表する予定である。

【参考文献】 [1]K. M. Solntsev et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8534 (2005).

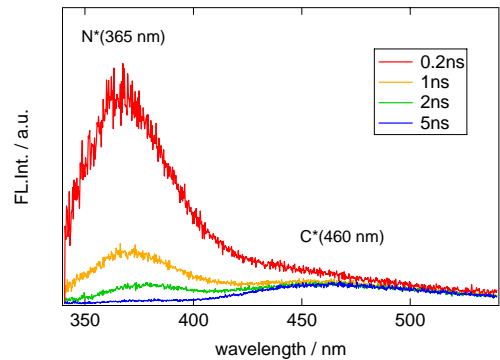


図3. プロトン性イオン液体中での各時間における6HQの蛍光スペクトル

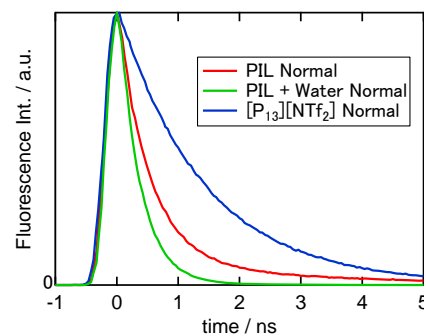
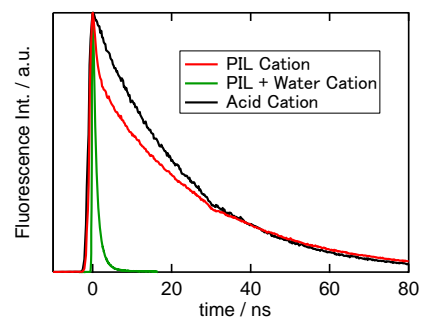


図4. 各溶媒中でのN型およびC型分子の蛍光強度減衰曲線

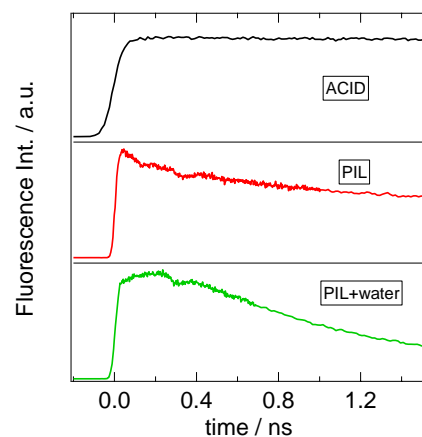


図5. 各溶媒中におけるC型分子からの蛍光強度減衰曲線の初期ダイナミクス