

イオン液体中における対称・非対称分子の電荷移動反応

(阪大院基礎工¹, 極限研セ², JST さきがけ³) 長澤 裕^{1,2,3}, 森嶋 里恵¹,
村松 正康¹, 片山 哲郎¹, 伊都 将司^{1,2}, 宮坂 博^{1,2}

Charge transfer reaction of symmetric and asymmetric molecules in ionic liquids

(Osaka Univ. Grad. Scho. Eng. Sci.¹, Kyokugen², JST: PRESTO³)

Y. Nagasawa^{1,2,3}, S. Morishima¹, M. Muramatsu¹,
T. Katayama¹, S. Ito^{1,2}, and H. Miyasaka^{1,2}

【序】イオン液体とは、イオン伝導性や不燃性、室温で蒸気圧がほぼゼロである等、さまざまな特性を持つ融点が 100°C 以下の熔融塩であり、再生可能でクリーンな新規の溶媒として期待されている。結晶化を阻害して融点を低く保つため、イオン液体の有機カチオンは比較的長いアルキル鎖（エチル～ヘキシル基）を有している。そのためアルキル鎖同士がコロイド状に弱く会合し、X 線散乱などの実験で、イオン液体は極性・無極性部位に分離した不均一な液体であることが確認されている。我々は その特異な溶媒構造に着目し、9,9'-bianthryl (BA) の分子内光励起電荷移動 (CT) 反応の研究をイオン液体中で行ってきた。BA はふたつのアントラセンが中心で共有結合した対称的な構造をしており、基底状態では無極性である。そこで、我々は電子供与性の *N,N*-ジメチルアニリンがアントラセンに結合した非対称な分子構造の 4-(9-anthryl)-*N,N*-dimethylaniline (ADMA) について時間分解分光測定を行ない、BA との比較を行なったので報告する。

【実験方法】チタンサファイアレーザーの第二高調波 (~400 nm) を励起光として時間分解分光を行った。時間相関単一光子係数法 (時間分解能約 30 ps) により各波長における蛍光減衰を測定し、定常蛍光スペクトルの強度より時間分解蛍光スペクトルを構築した。また、フェムト秒パルスガラス中に集光することによって発生させた白色光をプローブとして、過渡吸収スペクトル測定 (時間分解能約 30 fs) を行なった。

【結果と考察】 Figure 1 にイオン液体 *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N'*-(methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate (DemeBF₄) 中の ADMA のフェムト秒過渡吸収 (TA) スペクトルを示す。時間原点付近に現れている 550-600 nm の吸収帯は、アントラセンに局在化した励

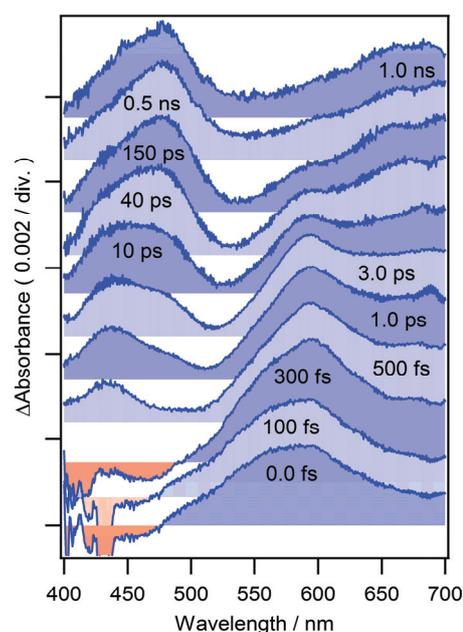


Figure 1. Femtosecond TA spectra of ADMA in DeMeBF₄.

起状態 (LE 状態) によるものであるが、このスペクトルは数十ピコ秒のタイムスケールで減衰していき、代わりに 460 nm 付近に新しい吸収帯が立ち上がってくるのがわかる。この吸収帯は *N,N*-ジメチルアニリンのカチオンのものと類似しているため、LE 状態から CT 状態へと反応が進行していることを示している。

つぎに DeMeBF₄ 中の ADMA の時間分解蛍光スペクトルを Figure 2 に示すが、 $\geq 22,000 \text{ cm}^{-1}$ に現れると考えられる LE 状態からの蛍光が観測されていない。このことから、装置の時間分解能である 30 ピコ秒以内に LE 状態からの蛍光はほぼ減衰したことが示唆される。過渡吸収スペクトルの結果も LE 状態の消失は数十ピコ秒の時間領域で起こることを示唆している。単一光子係数法で観測されているのは CT 状態からの蛍光であり、溶媒和の進行により時間とともにこの蛍光が低波数側にシフトしていく様子が見えている。これらの測定結果を考え合わせると、LE 状態の消失はかなり早い時点で起こり、生成した CT 状態は引き続き溶媒和によって安定化されるというように、反応過程は多段階的であるということがわかる。不均一なイオン液体中では、大きな液体構造の緩和よりも、その内部の局所的な部分から先に緩和するので、そのダイナミクスが CT 反応にも影響していると考えられる。

そこで、ADMA の蛍光ピークシフトを規格化し、BA および標準的な溶媒和ダイナミクスのプローブ分子であるクマリン 153 (C153) のそれと比較すると Figure 3 のようになった。ADMA と C153 の溶媒和ダイナミクスは誤差内で一致したが、BA の減衰のみ若干遅く、この傾向は測定したすべてのイオン液体で観測された。ADMA と C153 は非対称な分子であり、基底状態でも電気双極子モーメントを有しているが、BA は対称的であり基底状態では無極性である。つまり、BA とその他の分子では初期溶媒和状態に相違があり、これが CT 反応にも影響している可能性が示唆された。イオン液体は不均一であるため、BA はもともと無極性な部位に存在し、液体構造内部の局所的な溶媒和はすぐに起こるのに対し、全体的な溶媒和構造の変化には ADMA や C153 よりも時間がかかる可能性がある。

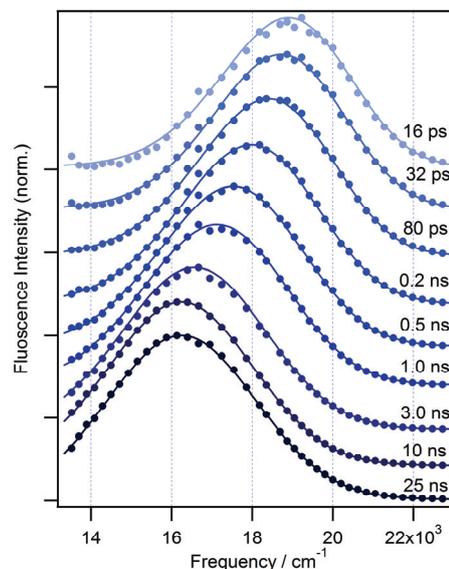


Figure 2. Reconstructed time-resolved fluorescence spectra of ADMA in DeMeBF₄ (filled circles) and their least-squares fits by a log-normal function (solid curves).

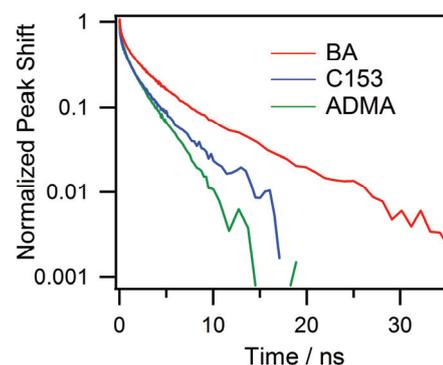


Figure 3. Normalized fluorescence peak shifts of BA, C153, and ADMA in DeMeBF₄.