

## イオン液体中の光誘起分子内プロトン移動反応の励起波長依存性と不均一構造の関連

(京大院・理<sup>1</sup>, 京大院・工<sup>2</sup>, 法政大・生命科学<sup>3</sup>) 須田 佳代<sup>1</sup>, 佐藤 啓文<sup>2</sup>, 寺嶋 正秀<sup>1</sup>, 木村 佳文<sup>3</sup>

### Excitation wavelength dependence of photo-induced intramolecular proton transfer in ionic liquids

(Graduate School of Science, Kyoto Univ<sup>1</sup>, Graduate School of Molecular Engineering, Kyoto Univ<sup>2</sup>, Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei Univ<sup>3</sup>) Kayo Suda<sup>1</sup>, Hirofumi Sato<sup>2</sup>, Masahide Terazima<sup>1</sup>, Yoshifumi Kimura<sup>3</sup>

**【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不均一構造を持つことが示唆されている。しかしこの不均一構造が、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)の光誘起分子内プロトン移動反応(Fig. 1)の光励起波長依存性に着目した。我々は定常蛍光測定により、励起波長の長波長シフトとともに DEAHF の Normal\*体とプロトン移動後の Tautomer\*体の蛍光強度比すなわち励起状態における反応収率が大きく変化することを見出した[1](Fig. 1)。さらにその変化量はカチオンのアルキル鎖長が長くなるほど顕著であることを定量的に明らかにしてきた[2]。その理由としてイオン液体中の局所構造により溶質分子が不均一に分布している可能性が考えられる。そこで、イオン液体中における DEAHF の励起波長およびカチオンのアルキル鎖長依存性の詳細を明らかにすることで、イオン液体の不均一構造と励起状態の溶質分子の反応性との関係を定量的に明らかにすることが可能であると考えた。今回、種々のイオン液体中での時間分解蛍光測定により反応ダイナミクスの励起波長依存性の測定をおこない、光誘起プロトン移動過程の詳細を検討した結果を報告する。

**【実験】** 時間分解蛍光の測定には、励起光として Ti:Sapphire レーザーの2倍波(400nm, 100fs)と、430, 450nm (OPA を用いて変換)を用いた。フェムト秒から数百ピコ秒の時間領域において光カーゲート法(カー媒体: ベンゼン, 装置応答関数:400fs)を用いて測定した。分子性溶媒はアセトニトリル、トリアセチン、イオン液体はアルキル鎖長の異なるイミダゾリ

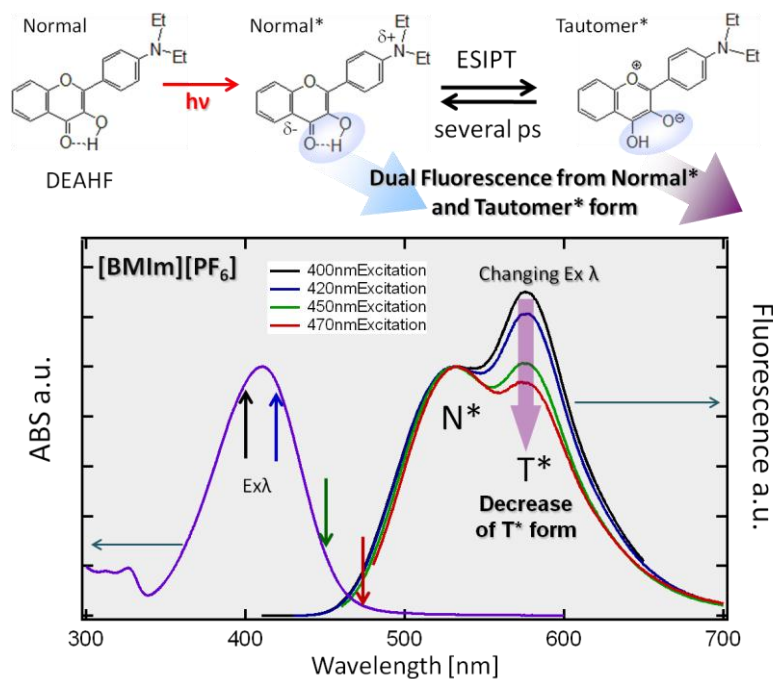


Fig. 1. Reaction scheme of DEAHF and Abs and Fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF<sub>6</sub>].

ウム系、ホスホニウム系イオン液体を用いた。

### 【結果と考察】

Fig. 2 に [BMIm][PF<sub>6</sub>] 中で測定した励起波長 430nm の DEAHF の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<sup>-1</sup>)からの蛍光が支配的であるが、数ピコ秒で Tautomer\*体(17000~18000cm<sup>-1</sup>)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[1]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 430nm 励起の場合明らかに Tautomer\*体が小さい。実際に各時刻における蛍光スペクトルを二つの log-Normal 関数でフィットして、Normal\*体と Tautomer\*体の各々の成分強度を求め、その強度の時間変化を示したものが Fig. 3 である。励起波長の長波長シフトとともにすべての時刻において Tautomer\*体の蛍光強度は Normal\*体に対して減少している。このことからすべての励起波長において、ピコ秒のダイナミクスが反応の収率に支配的であることが明らかになった。さらに Tautomer\*体の平均立ち上がり時間は遅くなっていることもわかった(Fig. 3)。これらの結果は、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、長波長シフトとともに反応障壁が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、時間分解蛍光の結果に加えて理論的な考察をおこなった結果を合わせ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。

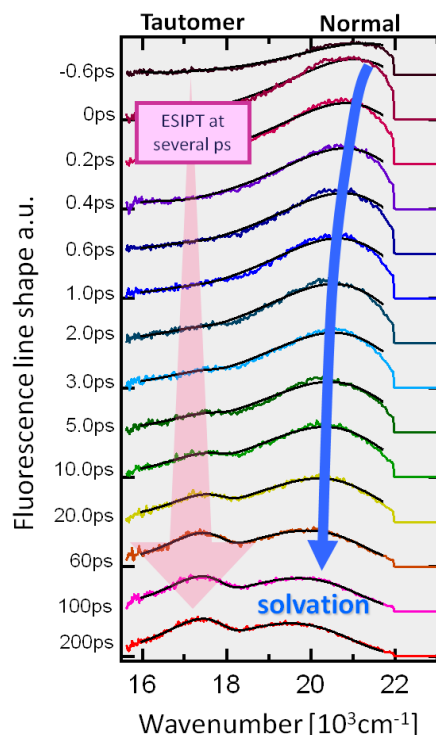


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectra of DEAHF in [BMIm][PF<sub>6</sub>] obtained at 430nm excitation.

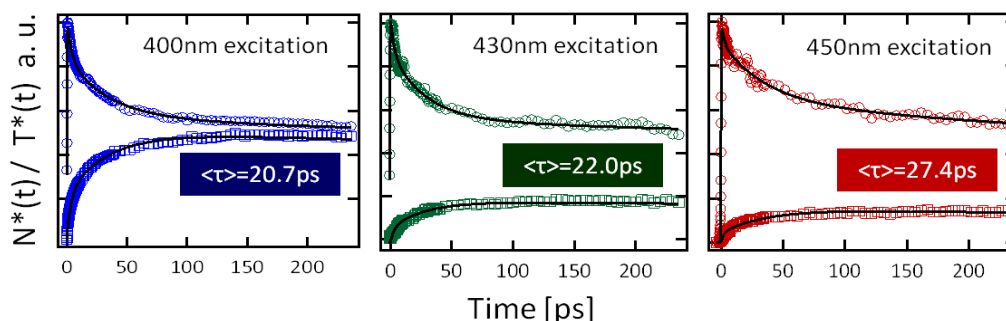


Fig. 3. Time profiles of the fluorescence intensity of Normal\* (circles) and Tautomer\* (squares) form obtained at different excitation wavelengths in [BMIm][PF<sub>6</sub>].