

励起状態プロトン移動反応からみたイオン液体中での溶媒和の不均一性

(京大院・理¹, 京大院・工², 同志社・理工³) 須田 佳代¹, 早木 清吾², 佐藤 啓文², 寺嶋 正秀¹, ○木村 佳文³

Solvation Inhomogeneity in Ionic Liquids Studied by the Excited State Proton Transfer Reaction

(Kyoto Univ.¹, Doshisha Univ.²) ○Kayo Suda,¹ Seigo Hayaki,¹ Hirofumi Sato,¹ Masahide Terazima,¹ Yoshifumi Kimura²

【はじめに】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

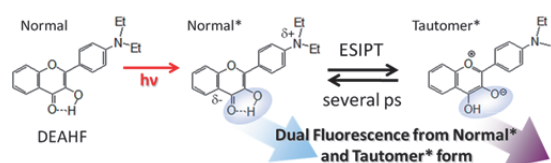


図1. Reaction scheme of DEAHF.

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。我々は、4-*N,N*-diethylamino-3-hydroxyflavone (DEAHF)の光誘起分子内プロトン移動反応(図1)が、励起波長に依存してその収率が変化することを発見し[1,2]、本討論会においても収率やダイナミクスが励起波長やイオン液体の種類によってどのように変化するか報告を行ってきた。今回、イミダゾリウム系のイオン液体についてアルキル鎖長を系統的に変化させ、また鎖長の長いホスホニウム系のイオン液体との比較を行い、反応の収率や反応ダイナミクスの励起波長依存性に対するイオン液体のもつ非極性部位の効果を系統的に検討したのでその結果を報告する。

【実験】DEAHFは基底状態ではNormal体で存在し、光励起すると分子内プロトン移動反応を起こしNormal体からTautomer体を生成する。520 nm付近にNormal体に由来する蛍光、570 nm付近にTautomer体に由来する蛍光が観測されるため、両者の時間変化を調べることで反応のダイナミクスを観測できる。時間分解の測定には既報[1]の光カーゲート時間分解蛍光測定システムに波長変換システムを導入し、400 nm, 430 nm, 450 nmの励起波長で測定を行った。

今回測定にもちいたイオン液体の代表例を図2に示す。アニオンとしてはもっぱら[NTf₂]⁻を用い、イミダゾリウム系カチオンはアルキル鎖長の異なる4種類のものを利用し、また長鎖のホスホニウム系イオン液体を利用した。

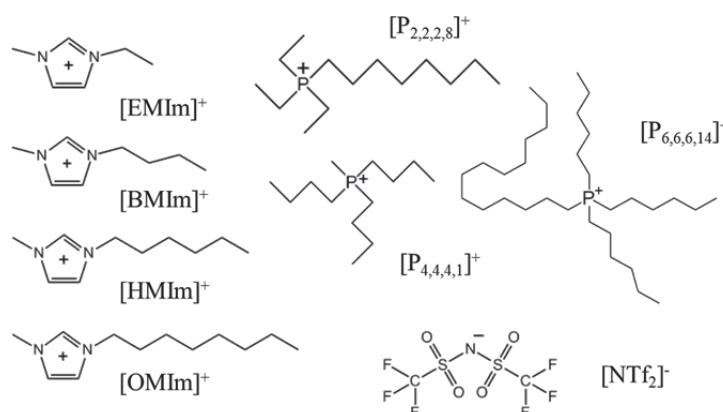


図2.測定に用いたイオン液体の代表例

【結果】 定常蛍光測定の結果、イオン液体中では、励起状態での反応収率は励起波長に大きく依存すること、またカチオンのアルキル鎖が長いほどその依存性が顕著であった。そこで定常蛍光の Normal 体と Tautomer 体の蛍光ピークの波長で、強度比 $R(\text{励起波長}) = \text{Tautomer}/\text{Normal}$ を定義して評価した。図 3 に示されるように、 $R(400)$ とイオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖の炭素数との間に非常によい線形の相関が成り立つことがわかった。また R の励起波長依存性を評価すると、これもアルキル鎖長の炭素数と非常によい線形の相関を示す(図 4 参照)。すなわち単純ではあるが、イオン液体を構成する非極性部位の数が、溶媒和の不均一性の指標となっていることが明らかとなった。

図 5 に種々の励起波長で時間分解蛍光を測定した結果の一例を示す。励起直後に高エネルギー側に Normal 体の励起状態に由来する蛍光が現れ、時間とともにその蛍光強度が弱くなり低エネルギー側にストークスシフトしていくとともに、低エネルギー側に Tautomer の励起状態に由来する蛍光が立ち上がってくる様子がわかる。200ps のスペクトルを比較すると、430nm で励起されたスペクトルは 400nm で励起されたスペクトルと比べて Tautomer 体の蛍光が明らかに弱くなっている。すなわち 200ps までのダイナミクスが励起波長に大きく依存している。この結果は他のイオン液体でも同様であった。200ps における Tautomer と Normal の蛍光強度比を比較すると、定常蛍光と全く同様にアルキル鎖の炭素数と非常によい相関が得られた。また Tautomer 体の生成速度もアルキル鎖長が長くなると速くなるという傾向を示しており、反応の初期ダイナミクスが反応収率に大きな影響を与えていることが明らかとなった。こうした結果は理論計算による励起状態のエネルギー面の計算結果によって説明できる[3]。詳細は講演で述べる予定である。

- [1] K. Suda et al. *Chem. Phys. Lett.* **531**, 70 (2012).
 [2] Y. Kimura et al. *J. Phys. Chem. B.* **114**, 11847 (2010).
 [3] S. Hayaki et al., *J. Phys. Chem. B.* **117**, 6759 (2013).

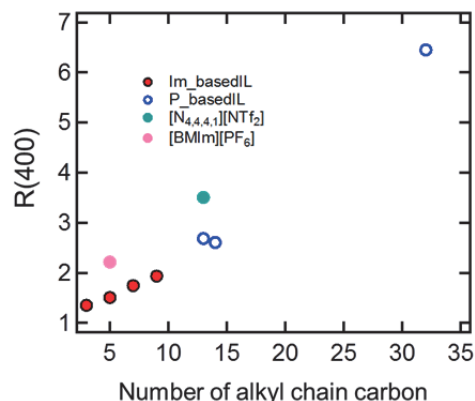


図 3. 反応収率のアルキル鎖長依存性

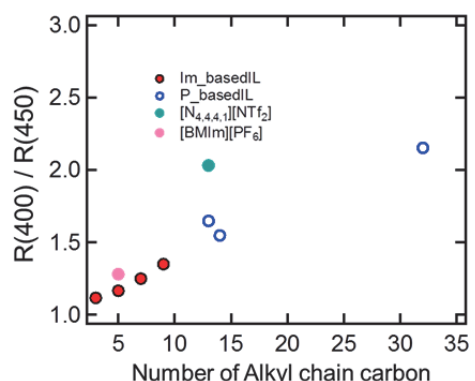


図 4 励起波長依存性のアルキル鎖長依存性

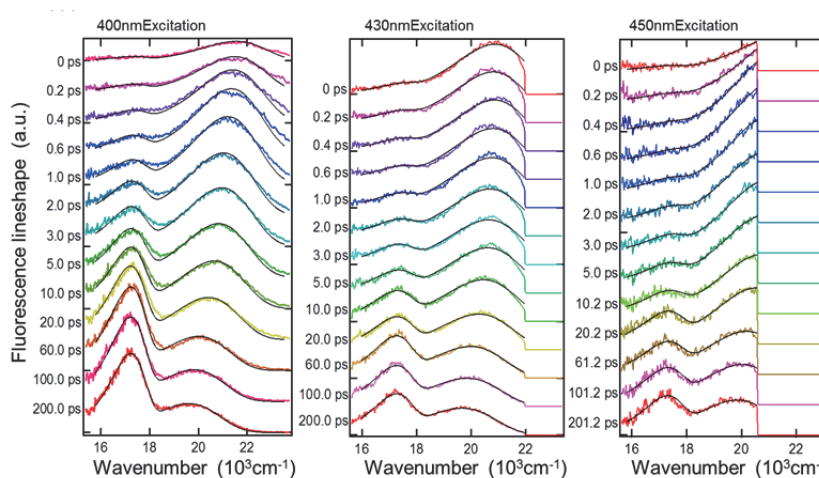


図 5. $[P_{2,2,2,8}][NTf_2]$ 中における励起波長 400 nm, 430 nm, 450nm での時間分解蛍光スペクトル