

1P043

# 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励起状態プロトン移動ダイナミクスの再検討

(同志社大院理工) ○荒木伸崇・八坂能郎・上野正勝・木村佳文

## Re-investigation of Excited-State Proton Transfer Dynamics of 6-Hydroxyquinoline in Protic Ionic Liquids

(Doshisha Univ) ○Nobutaka Araki, Yoshirou Yasaka, Masakatsu Ueno, Yoshifumi Kimura

### 1. 緒言

カチオンにプロトンを持つイオン液体であるプロトン性イオン液体 (PILs)

(Fig.1 参照) は、プロトン伝導性を示すなど通常のイオン液体とは異なる性質を示す。我々の研究グループはこのプロ

トン性イオン液体でのプロトン移動過程のダイナミクスに興味をもち、蛍光プローブ法によりプロトン移動の分子過程を明らかにしようと試みてきた。第5回分子科学討論会(2011年)において、蛍光プローブ分子として 6-ヒドロキシキノリン (6-HQ)を用いて、時間分解蛍光測定によりプロトン移動ダイナミクスの測定をおこなった結果を報告した。6-HQ は Fig.2 に示すように、基底状態、励起状態ともにプロトンの付加状態によって四種類の平衡構造を示す蛍光性分子であり、溶液のプロトン濃度によって様々な蛍光ダイナミクスが観測される。前回の報告ではプロトン性イオン液体として  $R_1=R_2=C_2H_5$ ,  $R_3=CH_3$  とし、アニオンとしては  $CF_3SO_3^-$  (TfO<sup>-</sup>) を用いた結果を報告し、プロトン移動過程が溶存水分に応じて変化することを示してきた。

本研究では、この過程をさらに詳細に検討するため、定常吸収、定常蛍光および時間分解蛍光の手法によりさらにいくつかの PILs および ILs 中での 6-HQ のプロトン移動ダイナミクス、及びその水分量依存性の検討をこころみた。特に、PILs と ILs の実験結果の違いを明確にするために、構成イオンの構造を可能な限り同じにして検討を進めた。

### 2. 実験方法

ILs や PILs は、対応する構造をもつアミンや酸を出発原料とし、中和法やイオン交換法などによって合成を行った。時間分解蛍光は光源として Ti:Sapphire laser (Spectra Physics Spitfire-X; 800 nm, 1 mJ, 120 fs) を使用した。OPA (Spectra Physics TOPAS) を用いて 630 nm に波長変換後、その倍波 (315 nm) を励起光として利用した。蛍光の検出には Streak Camera を用

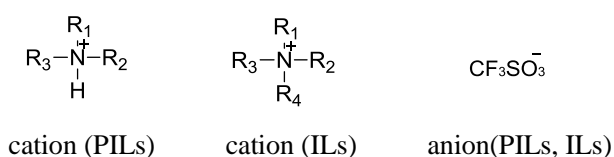


Fig.1 Structure of PILs and ILs used in this study

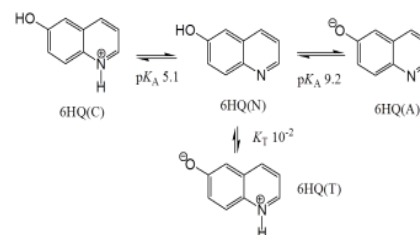


Fig.2 Reaction Scheme of 6-HQ

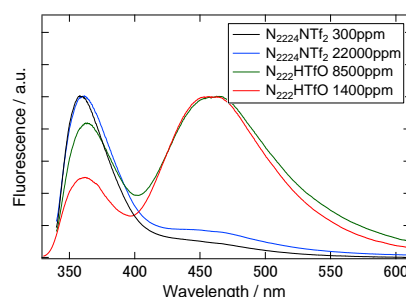
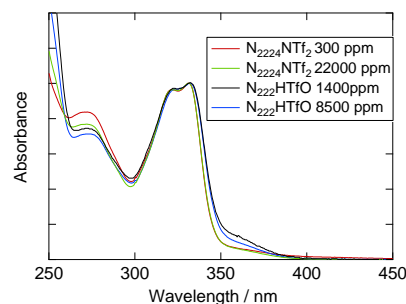


Fig. 3 Absorption and fluorescence spectra of 6-HQ in  $[N_{222}H][TfO]$  and  $[N_{2224}][NTf_2]$  at different water concentrations.

いた。サンプル中に含まれている水分量の測定には Karl Fischer 水分計を用いた。

### 3.実験結果及び考察

合成の対象として  $R_1=R_2=R_3=C_2H_5$ , あるいは  $R_1=R_2=C_2H_5$ ,  $R_3=CH_3$  とし、アニオンとしては  $CF_3SO_3^-$  (TfO<sup>-</sup>) を用いた ILs および PILs を考え、ILs に対しては  $R_4$  として様々のアルキル鎖長 ( $C_1\sim C_5$  まで) のものの合成を行った。PILs はいずれの場合も合成に成功したが、同一のアニオンの ILs はいずれも常温で固体となってしまった。そこで今回は PIL として  $[N_{222}H][TfO](R_1=R_2=R_3=C_2H_5)$  とし、ILs としては  $[N_{2224}][NTf_2]$  ( $NTf_2^-= (CF_3SO_2)_2N^-$ ) を用いて比較検討を進めた。

Fig.3 に示すように  $[N_{222}H][TfO]$  中では定常吸収スペクトルの形状は水分量によってほとんど変化せず、基底状態では 330nm 付近にピークをもつ N 型が支配的に存在していると考えられる。一方、定常蛍光スペクトル結果より、水分が少ない場合には C\*型由来の蛍光が 460nm 付近に主に確認され、N\*型 (360 nm 付近) から C\*型が生成するようなプロトン移動が確認できた。しかし、水分の増加に従い N\*型の存在を示すピークが増加した。 $[N_{2224}][NTf_2]$  中では  $[N_{222}H][TfO]$  中の結果と同様の吸収結果が得られた。定常蛍光スペクトルの結果として水分量に関わらず N\*型が主に確認された。微量であるが C\*型も確認できた。

Fig.4 に 6-HQ の  $[N_{222}H][TfO]$  中での時間分解蛍光の測定結果の一例を示す。Fig.4 の高エネルギー側の蛍光が N\*型由来のものであり、低エネルギー側の蛍光が C\*型由来のものである。N\*型の蛍光は C\*型にくらべて明らかに減衰が速いことがわかる。また、水分量がふえると N\*の相対的な強度が強くなっていることもわかる。このスペクトルを 2 つの log-Normal 関数で最適化し、それぞれの成分の強度の時間変化から各々の蛍光寿命を評価した。その結果  $[N_{222}H][TfO]$  中での C\*型の蛍光寿命は水分量が 8600 ppm では 20.8 ns であったが、1400 ppm では 12.5 ns となった。つまり、水の存在が C\*型の蛍光寿命を短くさせることが分かった。一方で N\*型の蛍光寿命は 1.18 ns と 0.93 ns でほとんど水の影響を受けていない。これは C\*型の定常蛍光の強度が相対的に小さくなっていることに対応する結果である。

また Fig.4 から明らかのように C\*型のスペクトルのピーク位置は時間と共に低波数側にシフトしていることがわかる。このピーク位置の時間変化を示したのが Fig.5 である。このシフトは C\*型の蛍光が溶媒和ダイナミクスによってシフトしていることによるものと考えられる。延指数関数によるフィッティング結果より平均の溶媒和時間は 0.30 ns であった。

他のプロトン性イオン液体での測定も現在進めており、アニオンを  $CF_3CO_2^-$  にすると、基底状態での平衡が大きく変化するという予備的な結果も得られており、詳細は講演で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)

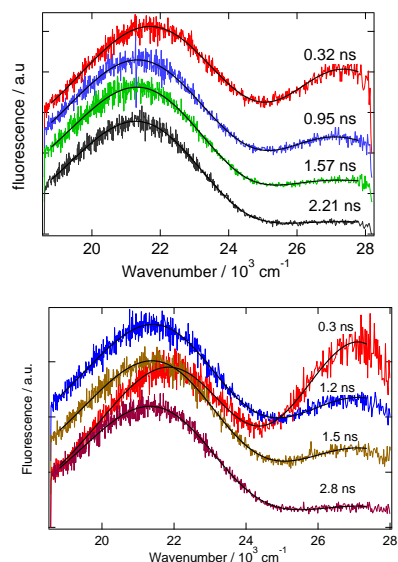


Fig. 4 Fluorescence spectra of 6-HQ at different delay times in  $[N_{222}H][TfO]$  with 1400 ppm (upper) and 8600 ppm (lower) water concentrations.

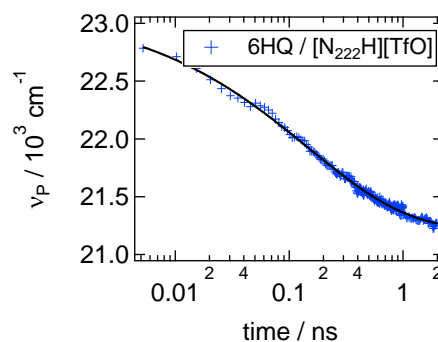


Fig. 5 Time profile of the fluorescence peak position from the cationic form from 6-HQ in  $[N_{222}H][TfO]$  with 1400 ppm