

プロトン性イオン液体中におけるプロトン移動反応 ：イオン液体に特有の反応中間体の観測と同定

¹同志大院理工, ²同志社大理工, ³新潟大院理, ⁴新潟大理

○藤井香里¹, 八坂能郎², 上野正勝², 小柳誉也³, 春日想楽³, 俣野善博⁴, 木村佳文^{1, 2}

Excited-state proton transfer of cyanonaphthols in protic ionic liquids: appearance of a new fluorescent species

○Kaori Fujii¹, Yoshiro Yasaka², Masakatsu Ueno², Yoshinari Koyanagi³, Sora Kasuga³,
Yoshihiro Matano⁴, Yoshifumi Kimura^{1,2}

¹Department of Applied Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

²Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Japan

³Department of Fundamental Sciences, Graduate School of Science and Technology, Niigata University, Japan.

⁴Department of Chemistry, Faculty of Science, Niigata University, Japan.

【Abstract】

Protic ionic liquids (PILs) which are synthesized from a Bronsted acid-base reaction can undergo proton transfer (PT) reaction with solutes in PILs. We have focused on the excited state proton transfer (ESPT) dynamics of 5-cyano-2-naphthol (5CN2) and 5,8-dicyano-2-naphthol (DCN2) in three different PILs ([N₂₂₂H][CF₃SO₃], [N₂₂₂H][CH₃SO₃], [N₂₂₂H][CF₃COO]) by measuring time-resolved fluorescence spectrum. In the case of 5CN2 and DCN2 in [N₂₂₂H][CF₃SO₃], fluorescence from ROH* (non-dissociate form of cyano-naphthol) was only observed, indicating that no ESPT occurred in this PIL. More interestingly, in the case of 5CN2 in [N₂₂₂H][CF₃COO] and DCN2 in [N₂₂₂H][CH₃SO₃] and [N₂₂₂H][CF₃COO], a newly fluorescence band which is different from both ROH* and RO^{-*} (dissociate form of cyano-naphthol) was found. By analyzing the time-resolved fluorescence spectrum, plausible ESPT schemes of 5CN2 and DCN2 were presented.

【序】カチオンとアニオンからなり、常温で液体であるイオン液体の中でも、カチオンに活性なプロトンをもつプロトン性イオン液体 (Protic Ionic Liquids: PILs)が新しい酸塩基反応の溶媒として注目されている。プロトン移動(PT) 反応に関与する化学種が多数存在する PILs 中では複数の溶質-溶媒間 PT 反応スキームが考えられる。そこで我々は溶質分子として代表的な Photoacid である 5-シアノ-2-ナフトール(5CN2、 $pK_a^* = -0.75$)、5,8-ジシアノ-2-ナフトール(DCN2、 $pK_a^* = -4.5$) (pK_a^* は励起状態における酸解離定数) を用いて PILs 中での PT ダイナミクスを検討することを企画した。これらシアノナフトール類はプロトン受容性の溶媒中において励起状態で PT 反応が進行する。蛍光スペクトルにはノーマル体(ROH*)とプロトン解離したアニオン体(RO^{-*})の2つのバンドが現れ、その出現と減衰のダイナミクスは励起状態における溶媒環境を反映する[1]。そこで本研究では、アニオンの塩基性度の異なる3種の PILs 中における 5CN2、DCN2 の時間分解蛍光スペクトルを測定することで、PILs 中における溶質-溶媒間 PT ダイナミクスを検討した[2]。

【方法】

PILs として [N₂₂₂H][CF₃SO₃]、[N₂₂₂H][CH₃SO₃]、[N₂₂₂H][CF₃COO]を用いた。イオン液

体は使用する前に真空乾燥させて水分を取り除き、グローブボックス内で 5CN2、DCN2 を溶解させた。時間分解蛍光スペクトルの測定には、Ti: Sapphire レーザーからの 800 nm の光を 340nm もしくは 370nm に変換し、それぞれ 5CN2 あるいは DCN2 の励起光とした。試料からの蛍光はストリークカメラを用いて検出した。

【結果・考察】

Fig. 1 に各 PILs 中における 5CN2 の定常蛍光スペクトルを示した。低波数側に現れる蛍光バンドはノーマル体(ROH*)を、高波数側に現れるバンドは励起状態でプロトン解離した結果生じたアニオン体(RO^{-*})を表している。PILs のアニオンの塩基性度が増すにつれて RO^{-*}の蛍光強度が大きくなることわがわかる。興味深いことに、[N₂₂₂H][CF₃COO] 中では 22000cm⁻¹ 付近に ROH*体、RO^{-*}どちらも異なる蛍光バンド(Y^{-*})が観測された。Fig. 2 にこの系の時間分解蛍光スペクトルを示す。励起直後には ROH* および Y^{-*}の蛍光が支配的であるが、時間の経過とともに、これらが減衰し、RO^{-*}の蛍光が強くなることわがわかる。この過程を詳細に検討するために、時間分解蛍光スペクトルを Log-Normal 関数でフィッティングすることで各成分(ROH*、Y^{-*}、RO^{-*})に分割し、各蛍光強度の時間変化 (Fig. 3) を求めた。更に得られた時間変化を指数関数でフィットすることで、励起状態における反応過程の速度定数を決定し、観測された Y^{-*}が何に由来する蛍光バンドなのかを考察した。その結果、Y^{-*}の蛍光が ROH*の減衰後に現れ、また Y^{-*}から RO^{-*}が生成していることわがわかった。また、Y^{-*}が観測された系では、PILs のアニオンが溶質分子のプロトン受容体となりうることから、Y^{-*}は RO^{-*}と PILs のアニオンの共役酸からなるコンプレックスであると結論づけた(Fig. 4)。講演ではそれぞれの系のダイナミクスについて詳細を発表する。

【参考文献】

- [1] I. Kobayashi, et al., *J. Phys. Chem. B* 2012, **116**, 1043–1052
 [2] K. Fujii, et al., *J. Phys. Chem. B* 2017, **121**, 6042-6049.

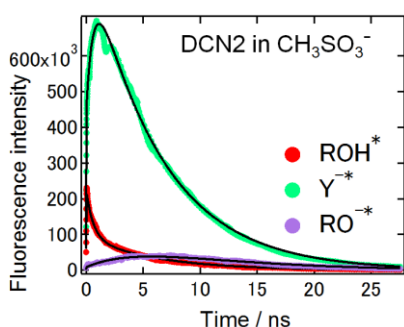


Fig. 3. Time profile of fluorescence intensity of DCN2 in [N₂₂₂H][CH₃SO₃].

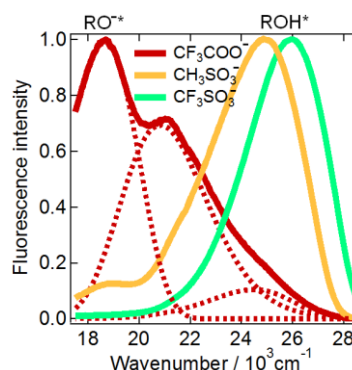


Fig. 1. Steady-state fluorescence spectrum of 5CN2 in PILs. Dashed line is a decomposed spectrum in [N₂₂₂H][CF₃COO].

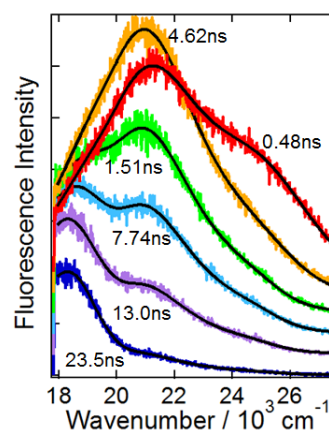


Fig. 2. Time-resolved fluorescence spectrum of 5CN2 in [N₂₂₂H][CF₃COO].

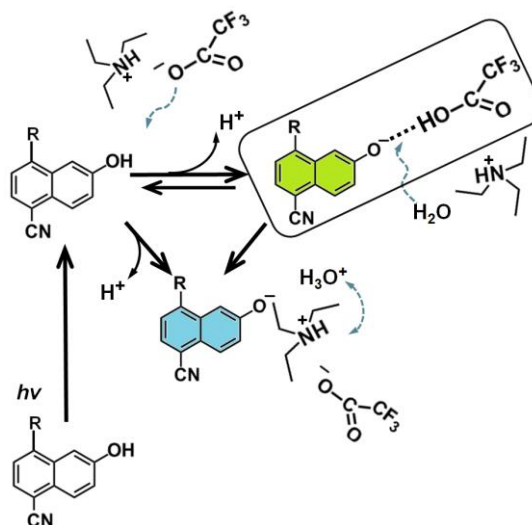


Fig. 4. ESPT scheme of cyano-naphthols in PILs. [2]