

イオン液体中でのニトロアニリン類の励起状態緩和過程に対するアルキル鎖長効果

¹同志社大院理工, ²同志社大理工
○木村佳文^{1,2}, 福井哲平², 岡副眞也¹, 遠藤太佳嗣²

Effect of the Alkyl-Chain Length on the Relaxation Process from the Electronic Excited State of Nitroaniline Related Compounds in Ionic Liquids

○Yoshifumi Kimura¹, Teppei Fukui², Shinya Okazoe¹, Takatsugu Endo²

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

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

【 Abstract 】 Photo-excitation dynamics of p-nitroaniline (pNA) and *N,N*-dimethyl-p-nitroaniline (DMpNA) have been studied in imidazolium-cation based and phosphonium-cation based ionic liquids by transient absorption spectroscopy. Both the internal conversion rate from the excited state and the vibrational energy relaxation rate of pNA became slower with increasing the #C, where #C is the number of carbon in the alkyl-chain of cations. On the other hand, both rates of DMpNA showed little dependence with an increase in #C more than 15, while they became slower with increasing the alkyl-chain length up to #C = 15.

【序】 典型的な push-pull 型の分子である p-ニトロアニリン(pNA)および *N,N*-ジメチル-p-ニトロアニリン(DMpNA)(Fig.1)は光励起によって電荷分離した励起状態が生成したのち、高速の内部転換過程（逆電子移動反応）を経て、基底状態に戻る。また逆電子移動反応直後は、基底状態において振動励起された状態が形成され、その振動緩和過程が観測される。我々はイオン液体中でこれらの過程がどのように変化するかに興味をもち、これまでにイミダゾリウム系のイオン液体中での励起状態緩和過程を測定した。その結果、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖を伸ばしていくと、逆電子移動反応速度も振動緩和速度も遅くなることを明らかにしてきた[1]。本研究ではホスホニウム系のイオン液体をもちいて、アルキル鎖長を変化させたとき

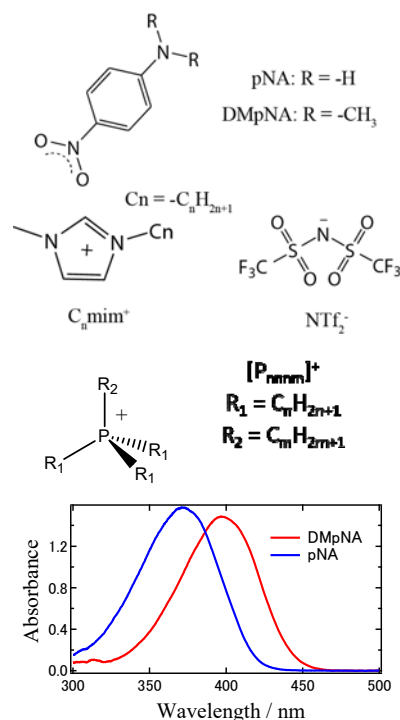


Fig. 1. Molecular structures of species used in this study together with the absorption spectra of pNA and DMpNA in [P₈₈₈₈][NTf₂].

の変化を測定し、イオン液体のもつ不均一構造との関連を検討した。

【方法 (実験・理論)】 超高速過渡吸収測定は既報の手法にしたがっておこなった[1]。励起波長を 400 nm とし、バンドパスフィルターを用いて各波長での過渡吸収信号の時間変化を測定した。イオン液体のカチオンには $[P_{2228}]^+$, $[P_{4448}]^+$, $[P_{8881}]^+$, $[P_{8888}]^+$, $[P_{88816}]^+$, $[P_{44416}]^+$ をもちい、アニオンは $[NTf_2]^-$ に統一した。イオン液体はすべて研究室で合成したものをを用いた。

【結果・考察】 Fig. 2 に pNA の典型的な過渡吸収信号の例を示す。pNA の吸収スペクトルのピーク付近(385nm)では、励起直後にブリーチ信号が観測され、それが二指数関数で減衰していく様子が観測された。一方で吸収のレッドエッジ付近(440nm)ではブリーチから吸収への信号の変化が観測された。DMpNA でもほぼ同様の信号が得られたが、吸収のピークが pNA に比較して長波長にずれている分、pNA よりおよそ 20 nm 長波長側にずれたところで同じ形状の信号が観測された。

pNA と DMpNA の吸収スペクトルのシフト分を考慮して、お互いの吸収スペクトルのピーク付近でのブリーチ信号の速い回復の時定数を比較したのが Fig.3 であり、これが逆電子移動時間を反映しているものと考えられる。一方で、長波長側の振動緩和の速度を比較したのが Fig. 4 である。pNA ではいずれの場合もアルキル鎖長 (#C) が伸びるにしたがって、時定数が大きくなっていることがわかるが、DMpNA では逆電子移動反応速度の時定数ならびに振動緩和時間が、#C が 15 を超えたあたりからあまり変化していないことがわかる。講演では、これらの詳細について議論する予定である。

【参考文献】

[1] Y. Kimura, et al., PCCP, 19, 22161 (2017).

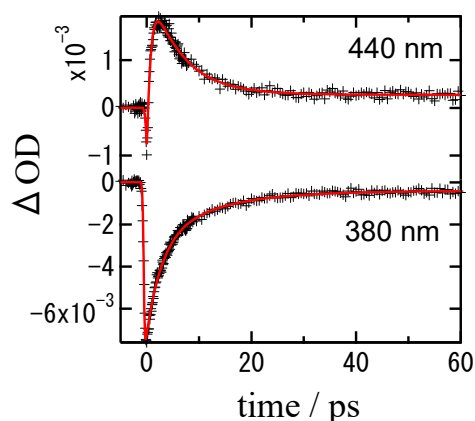


Fig. 2. Typical time profiles of transient absorption of pNA in $[P_{8888}][NTf_2]$.

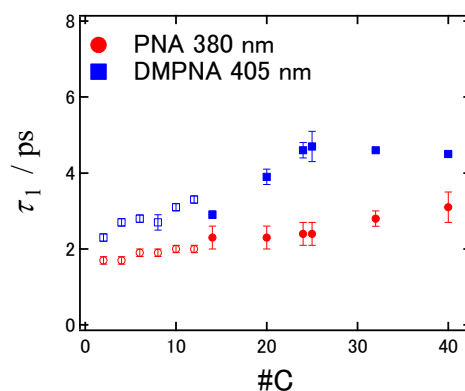


Fig. 3. #C dependence of the back-electron transfer time constant.

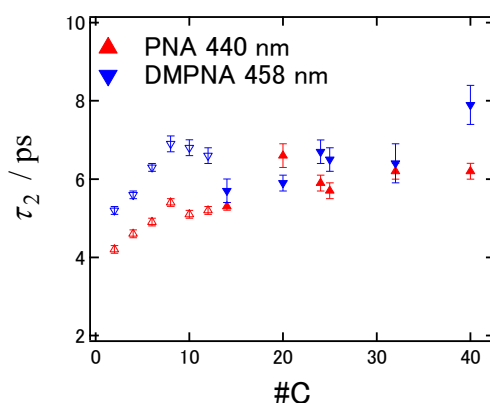


Fig. 4. #C dependence of the vibrational energy relaxation time in the ground state