

## ピコ秒時間分解けい光分光法で観測したイオン液体中における 芳香族化合物の特異的緩和挙動

(東大院理) ○ 柿田 穰、 岩田 耕一、 濱口 宏夫

**【序】** イオン液体を化学反応場として利用する研究が注目されている。イオン液体中における芳香族化合物の周囲の環境を調べることは非常に重要である。代表的なイオン液体である **bmimX** (**bmim** は 1-butyl-3-methylimidazolium の略。X はアニオン) 中には、局所構造が存在するという可能性が示唆されているが[1]、溶質が芳香族分子の場合は溶質-溶媒間に特異的相互作用が生じる可能性もある。我々はイオン液体中で **2-aminoquinoline(2-AQ)** 及び **2-aminopyridine(2-AP)** のピコ秒時間分解蛍光スペクトルを測定した結果、ベンゼンなどの芳香族化合物溶媒に比べて 100 倍以上に長い寿命の溶質-溶媒の会合体に由来する蛍光を観測した[2]。この結果は芳香族化合物はイオン液体が形成する局所構造に取り込まれることで  $\pi$ - $\pi$  スタッキング構造を形成して安定化されると解釈できる。我々は今回、この溶質-溶媒会合体の回転緩和時間を測定することで芳香族化合物との相互作用についての考察を深めた。

**【実験】** プローブ分子として **2-aminoquinoline(2AQ)**、**2-aminopyridine(2AP)** を用い、溶媒には代表的なイミダゾリウム系イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluorophosphate ( [bmim]PF<sub>6</sub> )、1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ( [emim]SO<sub>4</sub>Et ) を用いた。また比較のための溶媒としてアセトニトリルや炭化水素であるテトラデカン、スクアラン、流動パラフィンを用いた。これらの溶媒を用いることで幅広い粘度領域(0.37~161cP)にわたって通常の溶媒中とイオン液体中での回転緩和時間を比べることができた。励起光には Ti:サファイアレーザーの三倍波(266nm)、励起光は直線偏光であった。装置関数の幅 9ps のストリークカメラを用いて時間分解測定をした。

### 【結果・考察】

溶質である芳香族化合物がイオン液体中に形成される局所構造の中に取り込まれるという仮説を立てると、イオン液体中での芳香族化合物の回転緩和時間は芳香族化合物と特別な相互作用をしないと考えられる溶媒中に比べて長いことが予想される。これを検証するために、異方性を時間分解測定し、回転緩和時間を算出した。**[bmim]PF<sub>6</sub>** 中での平行成分及び垂直成分のけい光減衰曲線とそこから求めたけい光異方性の時間依存性を図 1 に示す。回転緩和時間は 0.81ns と算出された。

一般に、回転緩和時間やエキサイプレックス蛍光の寿命は粘度との間に相関がある。テトラデカン、スクアラン、液体パラフィンなど特別な $\pi$ - $\pi$ 相互作用をしないと考えられる溶媒中でも 2-AQ の回転緩和時間を測定し、回転緩和時間と粘度の相関を調べた。その結果を図 2 に示す。この結果から測定に用いた [bmim]PF<sub>6</sub> と [emim]SO<sub>4</sub>Et は通常の溶媒に比べ、非常に長い回転緩和時間を持ち、これは粘度からは説明できないことがわかる。この結果から、溶質として用いた芳香族化合物とイオン液体の相互作用によってイオン液体中での溶媒分子が回転しにくい環境にあることがわかる。

2-AQ のけい光と回転緩和時間をプローブにすると 2-AQ 周囲のイオン液体の構造について知ることができる。アセトニトリルと [bmim]PF<sub>6</sub> の 2 成分系で回転緩和時間の成分比に対する依存性を調べた。その結果、[bmim]PF<sub>6</sub> とアセトニトリルのモル比が 9 : 1 以上の濃度から急激に緩和時間が長くなることがわかった。アセトニトリル中では 4.8M 以上の濃度からイオン液体が局所構造を形成すること、形成された局所構造の中に 2-AQ が取り込まれることによって 2-AQ が通常よりも数倍回転しにくい環境になる、もしくは局所構造を形成している溶媒分子との会合体全体が回転していることが示唆される。

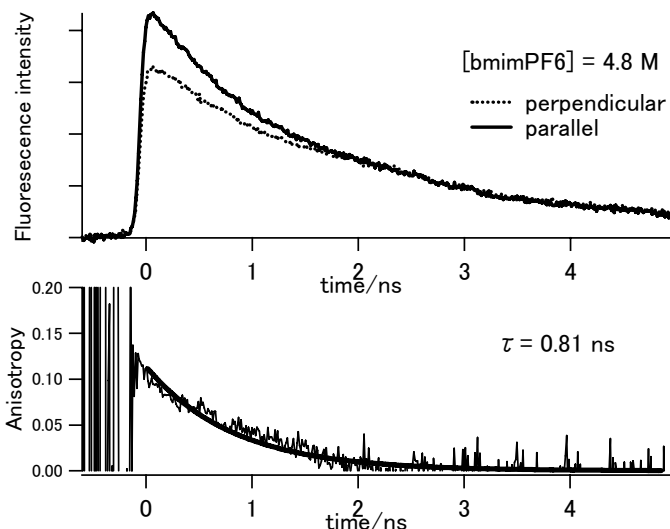
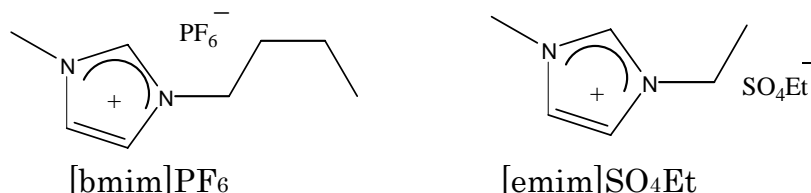


図 1 2AQ の垂直成分及び平行成分の蛍光減衰曲線 (上段)とけい光異方性の時間変化(下段)

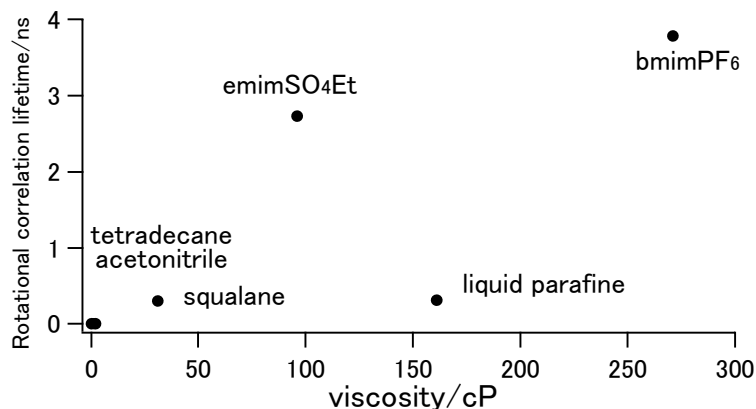


図 2 2-AQ の回転緩和時間と溶媒の粘度

- [1] H. Hamaguchi and R. Ozawa, *Adv. Chem. Phys.* **131**, 85 (2005)
- [2] 日本化学会第 86 春季年会で報告