

## Evaluation of Proton Transfer Reactions in an Ionic Plastic Crystal

Rei WATANABE\* and Yoshifumi KIMURA\*

(Received July 19, 2022)

Proton transfer reactions of various photoacids in 1-methylimidazolium triflate ([HMIM][TfO]) have been studied by steady-state fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy. The fluorescence spectrum of 2-aminopyridine showed a large red-shift in solid and plastic crystal (PC) phases of [HMIM][TfO], which suggests a high acidity of [HMIM][TfO]. Similarly, the fluorescence spectrum of 6-hydroxyquinoline (6HQ) indicated that 6HQ took a cationic form even in a solid phase. The fluorescence spectrum of trisodium 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS), a proton donor, showed unique dependence on the concentration of 1-methylimidazole or water added to [HMIM][TfO]. In pure [HMIM][TfO], no proton transfer from HPTS to [HMIM][TfO] was detected. With increasing the amount of water, the fluorescence from the anionic form of HPTS became strong. By adding 1-methylimidazole (MIM), the excited state proton transfer from HPTS to MIM also occurred. However, in this case, the fluorescence excitation spectrum obtained by monitoring the fluorescence of the normal species was different from that obtained by monitoring the fluorescence of the anionic species. The fluorescence dynamics indicated that the site selective proton transfer occurred in solid [HMIM][TfO]. In a PC phase, such a unique process was not observed. This result suggests that the rotational dynamics in PC was similar to that in liquids phase.

**Key words** : ionic plastic crystal, photo-induced proton transfer, fluorescence

**キーワード** : イオン性柔粘性結晶, 光誘起プロトン移動, 蛍光

### イオン性柔粘性結晶中でのプロトン移動反応の評価

渡邊 玲, 木村 佳文

#### 1. はじめに

カチオンとアニオンのイオンから構成されるにも関わらず液体状態で存在するイオン液体(Ionic Liquid, IL)は, 高い電気伝導性, 不揮発性, 難燃性といった特徴を持ち, 現在様々な分野での応用研究が展開されている<sup>1)</sup>. 中でも, カチオンに活性のプロトンを持つプロトン性イオン液体(Protic Ionic Liquid, PIL)は, 通常のイオン液体の物性に加えて, プロトン伝導性を示すことが知られており, 燃料電

池などの新しい電解質としても着目されている<sup>2-6)</sup>. 本研究ではプロトン性イオン液体の持つ可能性を広げるために, プロトン性イオン液体の取りうる相の一つである柔粘性結晶(Plastic Crystal, PC)相に着目した.

一般にイオン液体は温度によって様々な相を示す. ある種のイオン液体は, 柔粘性結晶相を示す. 柔粘性結晶では, 分子が固体のように格子点に固定されている一方で, 分子が格子点において自由回転

\* Graduate School of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto  
Telephone: +81-774-65-6561, FAX: +81-774-65-6801, E-mail: yokimura@mail.doshisha.ac.jp

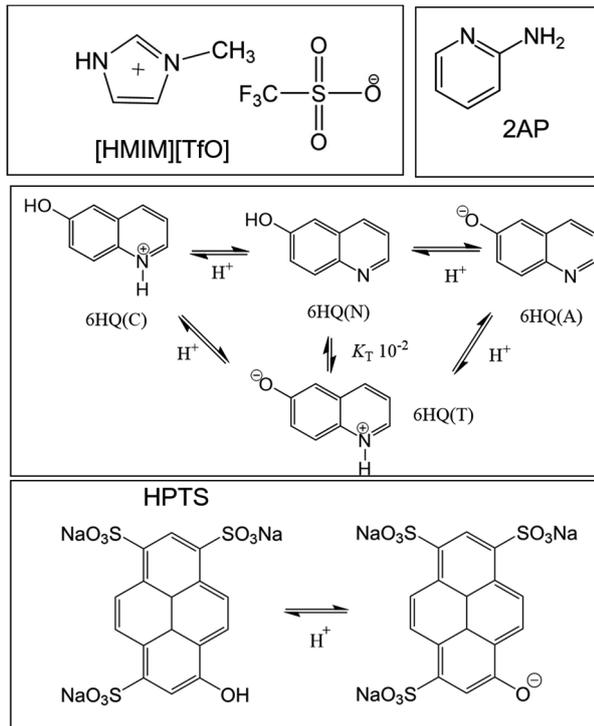


Fig. 1. Chemical structure of [HMIM][TfO], 2-aminopyridine (2AP), 6-hydroxyquinoline (6HQ), and trisodium 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS). 6HQ takes several forms due to protonation and deprotonation.

ができる<sup>7)</sup>。一般に柔粘性結晶は固体と比較してやわらかく、可塑性に富む。またイオン液体の柔粘性結晶(Ionic Plastic Crystal, IPC)相においては、固体にも関わらず電気伝導度が非常に大きいものが存在する<sup>8)</sup>。またプロトン性イオン液体の柔粘性結晶相では活性なプロトンが存在するため、配向の自由度が存在するイオン間で活性プロトンの伝導が生じ、グロッタス機構に代表されるようなプロトン伝導が生じる可能性がある<sup>9)</sup>。そこで本研究では柔粘性結晶相を示すプロトン性イオン結晶にドープされた蛍光プローブ分子のプロトン移動過程を、蛍光測定により分子レベルで観測し、プローブ分子の違いにより、柔粘性結晶相でのプロトン移動がどのように観測されるかを評価した。本研究では柔粘性結晶相を示すプロトン性イオン結晶として、1-methylimidazolium triflate ([HMIM][TfO]; Fig.1)に着目した。[HMIM][TfO]は常温では固体であるが、86°Cで相転移を起こし柔粘性結晶相に転移し、その

後 112°Cで液相へ転移することが報告されている<sup>10,11)</sup>。このイオン結晶にプロトン移動可能な蛍光分子として 2-aminopyridine (2AP), 6-hydroxyquinoline (6HQ), および trisodium 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS) (Fig. 1)をドープし、蛍光スペクトルならびに時間分解蛍光スペクトルの温度変化を測定した。2AP は溶媒の酸性度によって蛍光スペクトルのシフトを示すプローブ分子である。また 6HQ はプロトン受容、供与の状態によって様々な状態をとり、それぞれの状態に応じて、異なる吸収や蛍光スペクトルを示すことが知られている<sup>12)</sup>。スペクトル変化を調べることで結晶もしくは液体中での溶存状態を調べることが可能となる。また HPTS はプロトンドナー分子であり<sup>13,14)</sup>、周りのアニオンへのプロトン移動の可能性を検討した。

## 2. 実験

[HMIM][TfO]は既報の手法に従って合成した<sup>10)</sup>。具体的には、氷浴上で、trifluoromethanesulfonic acid (和光純薬工業株式会社, 98%)を蒸留水に溶解し、0.76 mol dm<sup>-3</sup> の trifluoromethanesulfonic acid 水溶液を調製した。氷浴条件下で trifluoromethanesulfonic acid 水溶液 56 ml を 1-methylimidazole 3.5 g に少量ずつ加え、1:1 のモル比で中和反応させた。エバポレーターで水を除去し、さらに 2 日間真空ラインで乾燥させ、1-methylimidazolium triflate ([HMIM][TfO])の固体を得た。2-aminopyridine (2AP) は Sigma-Aldrich から購入したものをそのまま用いた。6-Hydroxyquinoline (6HQ)は Wako Chemical から購入したものをエタノールに溶解させろ過したのち、溶媒を蒸発させてから用いた。Trisodium 8-hydroxypyrene-1,3,6-trisulfonate (HPTS)は Alfa Aesar から購入したものをそのまま用いた。蛍光分子を [HMIM][TfO]にドープするために、蛍光分子のメタノール溶液を作製し、溶液に [HMIM][TfO]を溶解させた。その後メタノールを蒸発させ、蛍光分子を [HMIM][TfO]に溶解させたサンプルを得た。サンプルの濃度は 2AP は 1.2 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup>, 6HQ は 1.2 × 10<sup>-5</sup> mol dm<sup>-3</sup>, HPTS は 4.3 × 10<sup>-6</sup> mol dm<sup>-3</sup>であった。吸収スペクトルの測定は UV-1800 (島津製作所)を

用いて行った. 定常蛍光と蛍光励起スペクトルの測定には FP-6500(日本分光)を用いた. 一部の定常蛍光スペクトルの温度変化の測定は, 水銀ランプを光源とし, 小型ファイバ分光器(Ocean Photonics 社製 USB2000+)で行った. 時間分解蛍光測定は励起光に Ti:Sapphire laser の基本波(800 nm, 1 mJ, 120 fs)を光パラメトリック増幅器で波長変換し, さらに BBO 結晶を用いて波長変換したもの(370 nm)を用い, 検出にはストリークカメラを用いた<sup>15)</sup>.

### 3. 結果と考察

#### 3.1 2AP の蛍光スペクトル

Fig. 2 に 2AP を種々の有機溶媒に溶解させた場合と [HMIM][TfO] にドープしたときの蛍光スペクトルを示す. メタノール(CH<sub>3</sub>OH)に微量の HCl 水溶液を加えて pH を調整した溶液中での蛍光スペクトルを見ると, 溶液の pH が低下すると蛍光スペクトルが長波長シフトすることが分かる. 室温の [HMIM][TfO] 中(固相中)での蛍光スペクトルは, pH6 のメタノール溶液と比較して, 長波長側にシフトしたスペクトルを示している. このことは [HMIM][TfO] のプロトン供与性が高いことを示している. 温度を上げて, 柔粘性結晶相(95°C)に転移すると, 蛍光スペクトルはさらに長波長にシフトし, pH 1 のメタノール溶液と同程度のピーク位置を示すことが分かる. 柔粘性結晶の格子点上でイオンが自由回転できることによりさらにプロトン供与能が上昇したものと考えられる.

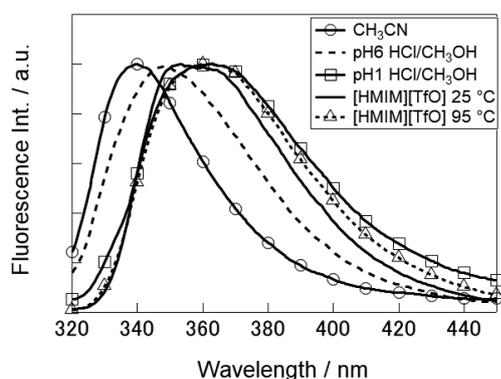


Fig. 2. Fluorescence spectra of 2AP under various conditions. The spectra in solution were measured at RT.

#### 3.2 6HQ の蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトル

2AP では [HMIM][TfO] からのプロトン供与が起きていることが分かった. このプロトン供与が光励起する前の基底状態で生じているのか, 光励起後の電子励起状態で生じているのかは重要な問題である. これを明らかにするには蛍光励起スペクトルを測定し, 基底状態の吸収スペクトルと比較すればよい. しかしながら 2AP は吸収が短波長に存在するため, 実験上蛍光励起スペクトルの測定が困難であった. そこで, 6HQ を蛍光プローブとして [HMIM][TfO] からのプロトン供与がどのように起こるのか検討を試みた.

Fig. 3(a) にメタノールおよび HCl を添加して酸性にしたメタノールに 6HQ を溶解させた系での吸収と蛍光スペクトルを示す. メタノール中では 6HQ は中性の Normal 体として存在し, 330 nm 付近に吸収ピークを示し, 蛍光は 370 nm 付近にピークをもつ. 一方で酸性溶液中では基底状態にてプロトン移動が起こり, Cation 体となって図に示すようにふた山の吸収スペクトルを示す<sup>12)</sup>. また Cation 体の蛍

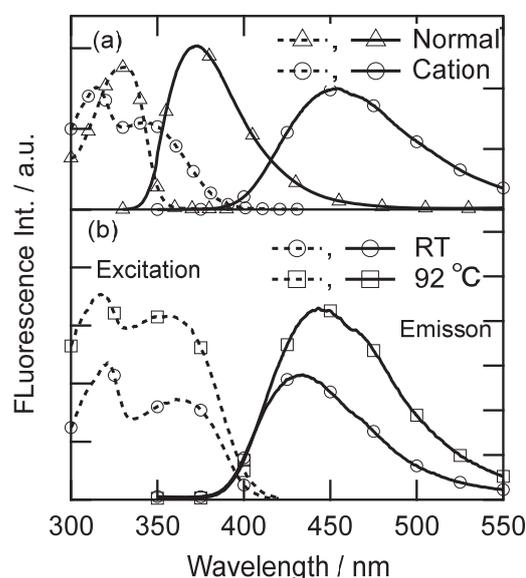


Fig. 3. (a) Fluorescence (solid curves) and absorption (broken curves) spectra of 6HQ in methanol (with triangles) and pH1 HCl/MeOH (with circles) solutions. (b) Fluorescence (solid curves) and fluorescence excitation (broken curves) spectra of 6HQ in [HMIM][TfO] at different temperatures.

光は Normal 体と比較してかなり長波長側(450 nm)付近にシフトしている. Fig. 3(b)に 6HQ を [HMIM][TfO]中にドーブしたときに得られる蛍光と蛍光励起スペクトルを示す. 図に示されるように, 6HQ の蛍光スペクトルは Cation 体のもと類似しており, プロトン移動が起こっていることが分かる. また蛍光励起スペクトルは Cation 体の吸収スペクトルと類似している. もし励起状態でプロトン移動が起こっていれば, 蛍光励起スペクトルは Normal 体の吸収と類似するはずであるが, 実際には Cation 体の吸収と類似しており, プロトン移動が基底状態ですでに生じていることを示している. また固相から柔粘性結晶相に転移すると, Cation 体のスペクトルが長波長側にシフトしている. 文献によれば 6HQ の Cation 体の  $pK_a$  は 5.1 である<sup>12)</sup>. あいにく [HMIM][TfO]中での HMIM<sup>+</sup>の酸解離定数の報告はないので比較が難しいが, 2AP のスペクトルで見られたように, [HMIM][TfO]の酸性度が高いのであれば, 基底状態でプロトン移動が起こっていることは理解できる.

温度によるスペクトルシフトを詳細に検討した結果を Fig. 4 に示す. 横軸には温度, 縦軸にピーク波数を示す. 固相中で温度上昇とともにピークは低エネルギー側(長波長側)にシフトし, その後柔粘性結晶相に近づくにつれて温度上昇当たりのシフトが大きくなる傾向がみられた. その後相転移が起こると一旦高エネルギー(短波長)側に戻すが, また液相に近づくにつれて低エネルギー(長波長)側にシフトした. 液相中では温度依存性は見られな

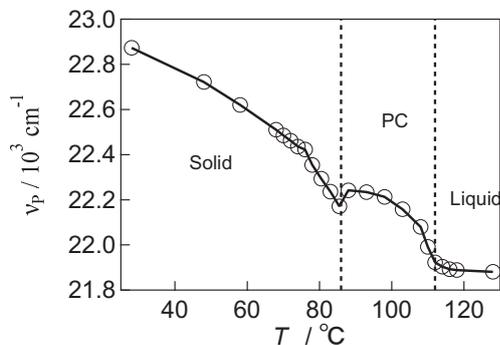


Fig. 4. Fluorescence peak ( $\nu_p$ ) shift of 6HQ(C) against the temperature in [HMIM][TfO].

った. 文献によれば固相と柔粘性結晶相で結晶格子の構造が異なるため<sup>10)</sup>, 転移点近傍でのシフトは 6HQ 周りの構造の組み換えが原因と考えられる. 柔粘性結晶相で液相に近い温度ではかなり流動性が高くなっており, 分子が自由に回転して配向し, 励起状態が安定化されて, 液相に近いピーク値に急激に近づいていくと考えられる.

### 3.3 HPTS の蛍光ダイナミクス

HPTS はプロトン供与能をもつ蛍光プローブ分子である. 溶液中にプロトンのアクセプターが存在すれば励起状態にてプロトン移動が起こり, Anion 体が生じる. 基底状態での HPTS の  $pK_a$  は 8.0 であるが, 励起状態では 1.4 と小さくなる<sup>16)</sup>. Fig. 5(a)に HPTS のメタノール中での蛍光スペクトルと, メタノールに酢酸ナトリウムを添加した際の HPTS の蛍光スペクトルを示す. 図に示すように, メタノール中ではプロトン移動が起こらず, Normal 体の蛍光が 420 nm 付近に観測される<sup>14)</sup>. 一方で, プロト

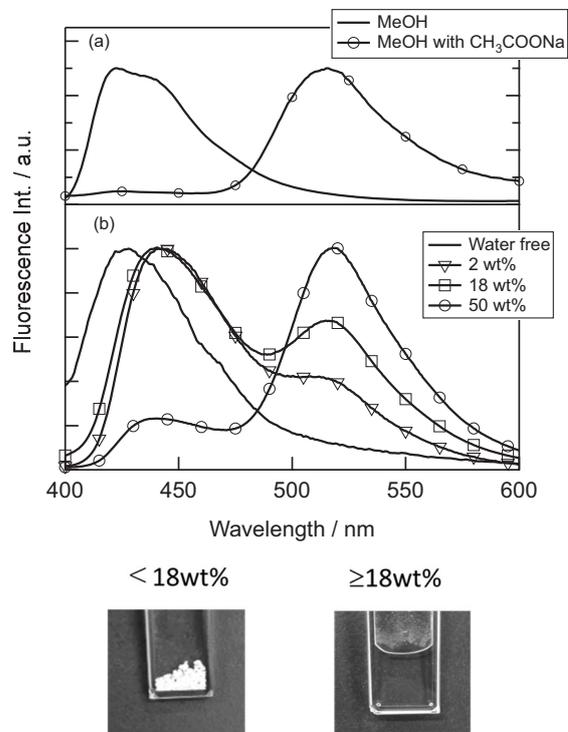


Fig. 5(a). Fluorescence spectra of HPTS (a) in MeOH and MeOH with  $CH_3COONa$ , and (b) in [HMIM][TfO] with different amount of water at RT. The bottom pictures show how samples look like.

ン受容体を添加することによりプロトン移動が生じ Anion 体のスペクトルが 520 nm 付近に観測される。[HMIM][TfO]中では、TfO<sup>-</sup>のプロトン受容性は低い(共役酸の  $pK_a$  は -12 と非常に小さい<sup>17)</sup>ため、予想通りプロトン移動は起こらず Normal 体の蛍光のみが観測される (Fig. 5(b), water free) .

我々はここに、プロトンアクセプターとして水を添加した場合と 1-メチルイミダゾールを添加した場合の効果の違いについて検討を行った。Fig. 5(b) は[HMIM][TfO]に水を添加したときの蛍光スペクトルの変化を示す。水の添加量が 18 wt%以上でサンプルは溶液状になり、水に[HMIM][TfO]が溶けた状態といえる。2 wt%程度の水を添加すると、水がプロトン受容体となり、HPTS から水へのプロトン移動が生じ、520 nm 付近に蛍光が現れる。さらに水の添加を行うと、Anion 体の蛍光スペクトル強度が大きくなるのが分かる。溶液状態では Anion 体の蛍光が支配的である。

このプロトン移動が励起状態で生じているのかどうかを明らかにするため、蛍光励起スペクトルの測定を Normal 体と Anion 体の蛍光バンドのそれぞれで評価した。Fig. 6 に Normal 体の蛍光バンド(450

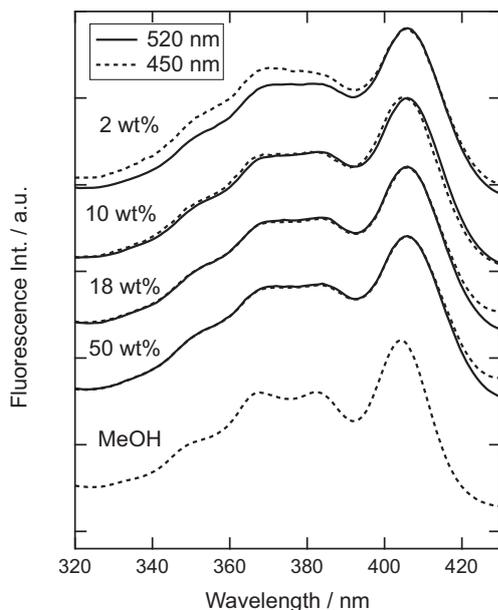


Fig. 6. Fluorescence excitation spectra of HPTS in [HMIM][TfO] with different amount of water at RT, together with the spectrum in methanol.

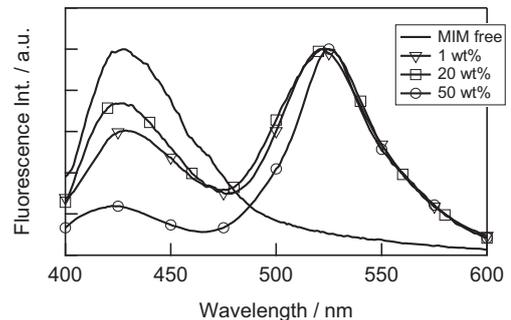


Fig. 7. Fluorescence spectra of HPTS in [HMIM][TfO] with different amount of MIM at RT.

nm)とアニオン体の蛍光バンド(520nm)でモニターしたときの蛍光励起スペクトルの水分量による違いを示す。水の添加量に関わらず、Anion 体と Normal 体の蛍光励起スペクトルは MeOH で観測される Normal 体の蛍光励起スペクトルと同じである。もし基底状態でなにがしかの反応が起こっていれば、両者に違いがみられるはずである。この結果は、Normal 体として存在している基底状態が光吸収して、励起状態でプロトン移動を起こしていることを示している。

Fig. 7 に 1-メチルイミダゾール(MIM)を添加した際の蛍光スペクトルを示す。MIM の添加量が 2 wt% ではサンプルは固体状態であるが、50 wt%では溶液状態となっている。水を添加した場合と同様に、MIM が増えるにしたがって Anion 体の蛍光スペクトル強度が相対的に強くなっているのが分かる。MIM がプロトンアクセプターとなりプロトン移動が起こっていることを示す。

Fig. 8 に Normal 体と Anion 体の蛍光バンドのそれぞれで評価した蛍光励起スペクトルを示す。水を添加した場合と大きく異なり、モニターするバンドによって蛍光励起スペクトルのピーク位置が異なることが分かった。Anion 体の蛍光は、Normal 体の吸収と比べて形状はよく似ているが、長波長側に存在する吸収帯によって生じている。基底状態でプロトン移動が生じているとすれば蛍光励起スペクトルはアニオン体の吸収と類似するはずであり、その場合は大きく形状が変化するはずである<sup>13)</sup>。今回観測されたのは形状が同じだが、長波長にシフトした

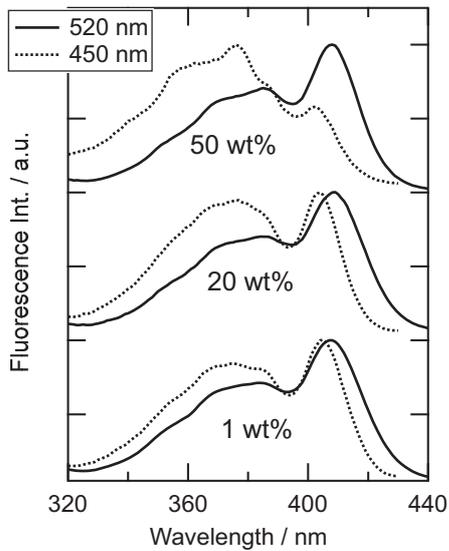


Fig. 8. Fluorescence excitation spectra of HPTS in [HMIM][TfO] with different amount of MIM at RT.

スペクトルであり、このことは基底状態でプロトン移動しやすいHPTSとそうでないHPTSが混在していることを示している。

このような添加効果の違いは、添加物の[HMIM][TfO]中での溶存状態の違いに起因するものと考えられる。MIMはカチオンとほぼ同じ構造をしており、微量を添加した際はカチオンの代わりに結晶格子のなかに取り込まれることが期待される。結晶格子に取り込まれたMIMのうち、あるものは格子欠陥中に存在するHPTSと基底状態で強く相互作用しており、それが光励起されると選択的にプロトン移動が起こるものと考えられる。一方水分子は結晶格子の隙間に取り込まれ、結晶中に普遍的に存在することが期待できる。したがってHPTSに対して様々な配位を取ることが容易となり、蛍光励起スペクトルに波長依存性が観測されなかったと考えられる。

MIMを2 wt%ドープした系に対して、柔粘性結晶相まで温度変化させて蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルを測定した結果をFig. 9に示す。温度上昇に伴いAnion体の蛍光強度が小さくなり、また蛍光励起スペクトルに観測波長依存性がなくなることが分かった。温度上昇に伴いMIMが自由回転できるようになり、その結果、基底状態において強

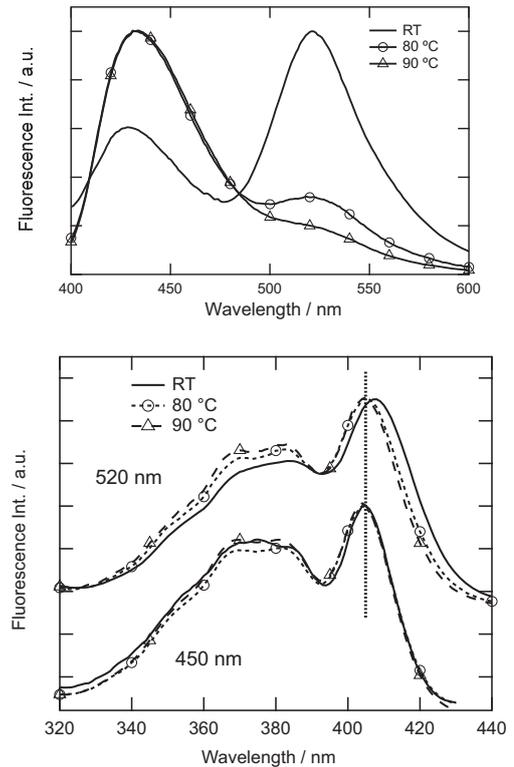


Fig. 9. (Upper) Temperature dependence of fluorescence spectra of HPTS in [HMIM][TfO] with 2 wt% MIM at different temperatures and (Lower) Temperature dependence of the fluorescence excitation spectra of HPTS in [HMIM][TfO] monitored at two different wavelengths.

く相互作用していたコンプレックスが存在しなくなることに起因するものと考えられる。

このような基底状態における相互作用の違いが、プロトン移動のダイナミクスにどのような形で現れるのかを調べるため、時間分解蛍光スペクトルの測定を行った。Fig. 10(a)に何もドープしていない[HMIM][TfO]中での蛍光スペクトルの時間変化を示す(以降のスペクトルグラフの横軸は、解析の都合上波長の逆数の波数にしてあり、これまでのグラフと異なる)。Normal体に由来する単一のバンドが時間とともに減衰していく様子が見える。

Fig. 10(b)は蛍光強度の時間変化を種々の温度で測定した結果である。それぞれの時間変化は次に示す多指数関数でフィットできた。

$$N(t) = \sum_i^n a_i \exp(-t/\tau_i)$$

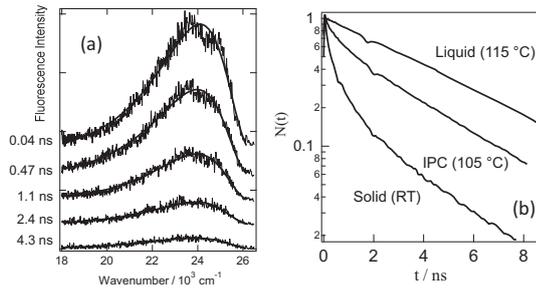


Fig. 10. (a) Time resolved fluorescence spectra of HPTS in [HMIM][TfO] at RT. (b) Time profile of the fluorescence intensity of HPTS in [HMIM][TfO] at different temperatures.

ここで、 $\tau_i$ は減衰の時定数(寿命)であり、 $a_i$ はそれぞれの成分の強度を表す。固相では三成分( $n=3$ )の指数関数(寿命成分 0.32, 0.53, 2.9 ns)で減衰するのに対し、液相では単一指数関数(4.6 ns)で減衰する。固相で減衰の成分数が多いのは、HPTSの存在する環境に不均一性があるためと考えられる。柔粘性結晶相で減衰は二成分の指数関数(0.51 ns, 4.3 ns)で表され、固相と液相の中間の振る舞いを示す。最も長い蛍光寿命が液相に近いことを考えると、分子配向の自由度が蛍光寿命に大きな影響を与えていることが分かる。固相での不均一性はHPTSが溶存している分子配向に由来するとみなせる。

Fig. 11 に水を添加した際の蛍光スペクトルの時間変化を示す。水を微量(2wt%)添加した際には(Fig. 11(a)), 励起直後に  $23000\text{cm}^{-1}$  付近に Normal 体に由来する蛍光と、 $19000\text{cm}^{-1}$  付近に Anion 体に由来する蛍光バンドが観測される。これらの各時刻における蛍光バンドを次に示すような log-Normal 関数の和でフィットすることで分割を行った。

$$I(\nu, t) = I_N(\nu, t) + I_A(\nu, t)$$

$$I_i(\nu, t) = h_i(t) \exp \left[ -\ln(2) \left\{ \frac{\ln(1 + \alpha_i)}{\gamma_i} \right\}^2 \right]$$

ここで

$$\alpha_i = 2\gamma_i(\nu - \nu_{P,i})/\Delta_i,$$

である。ここで  $i$  は N(Normal)もしくは A(Anion)種を表し、 $\nu$ は波数、 $\nu_{P,i}$ 、 $h_i$ 、 $\gamma_i$ 、および $\Delta_i$ はそれぞれの蛍光バンドのピーク波数、強度、バンドの非対称性、バンド幅を表す。スペクトル分割によるフィットを行った結果が図の実線で表してあり、

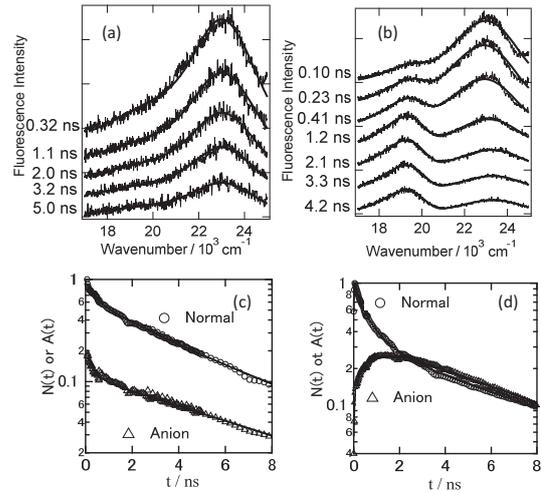


Fig. 11. Time resolved fluorescence spectra of HPTS in [HMIM][TfO] of (a) 2 wt% water and (b) 50wt% water. Time profiles of Normal and Anion fluorescence intensities of HPTS in [HMIM][TfO] of (c) 2 wt% water and (d) 50wt% water. Time profile of fluorescence intensity is normalized by the intensity of Normal form at  $t=0$ .

スペクトル形状をよく再現していることが分かる。

それぞれの成分の強度変化をプロットしたのが Fig. 11(c)である。Normal 体および Anion 体がいずれも励起直後に立ち上がり、そのまま単調に減少した。時間変化はおおむね三指数関数(Normal: 0.3 ns, 2.5 ns, 5.7 ns, Anion: 0.3ns, 5.8 ns, 8.7 ns)でフィットできた。これは固相中で HPTS の近傍に存在する水分子が高速で反応し、その後は単調に減少していくことを示している。減衰の成分が三成分であるのも、純粋な固相中での時間変化と類似している。

一方で水が多量にある 50 wt%の系では(Figs. 11(b, d)), 励起直後に現れる Anion 体に加えて、通常の溶液で観測されるような Normal 体の減衰に伴う Anion 体の立ち上がり (0.2 ns と 0.8 ns) が観測され、水の拡散による Normal 体から Anion 体への生成が確認できた。Fig. 11(d)の 4 ns 以降の減衰で示されるように Normal 体と Anion 体はほぼ同じ寿命 6.5 ns で減衰し、励起状態平衡が成立していることが分かった。

Fig. 12 に示すのは 1wt%の MIM を加えた系での蛍光スペクトルの温度変化を示したものである。室

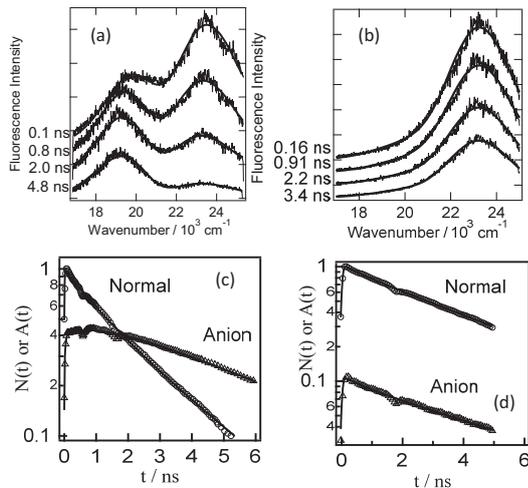


Fig. 12. Time resolved fluorescence spectra of HPTS in [HMIM][TfO] of 1 wt% MIM at (a) RT and (b) 105 °C. Time profiles of Normal and Anion fluorescence intensities of HPTS in [HMIM][TfO] of 1 wt% MIM at (c) RT and (d) 105 °C. Time profile of the fluorescence intensity is normalized by the intensity of Normal form at  $t = 0$ .

温固相においては(Fig. 12(a)), 励起直後に Normal 体および Anion 体に由来する蛍光バンドが強く現れる。この点は水の場合と同じであるが, MIM を添加した場合, 時間の経過とともにアニオン体のバンド強度が強くなる様子が観測された。

先ほどの場合と同様に二成分のスペクトルに分割し, その強度変化をプロットすると(Fig. 12(c)), 励起直後の Anion 体の立ち上がりと合わせて, 励起状態における Normal 体から Anion 体へのゆっくりとした反応 (1.1 ns) が観測された。しかしながら Normal 体の蛍光寿命は 2.9 ns と添加物がない状態の寿命に非常に近く, Anion 体の寿命 (5.7 ns) と大きく異なることから励起状態での平衡は成立していない。

一方で温度を 105°C に上げて柔粘性結晶相にすると, 定常蛍光の温度変化で見られたように Anion 体の生成比率が大きく減少し, 両者の蛍光強度が単調に減少していく様子が観測された(Fig. 12(b)). Normal 体は 0.8 ns と 4.3 ns の成分, アニオン体は 0.8 ns と 5.1 ns の成分が観測された(Fig. 12(d)).

MIM 添加した状態の蛍光励起スペクトル(Fig. 8) で観測されたように, 固相では特定の配置の MIM

が反応に関与している。時間分解測定で観測された励起直後の立ち上がりはこの特定のペアの反応によるものと考えられる。一方で時間の経過とともに新たな Anion 体が生成していることは興味深い。固相中でもある程度回転の自由度があり, 時間の経過とともに適切な配向を持ちえた分子が一部反応している可能性を示唆する。一方で柔粘性結晶相では, 分子が自由回転できるため MIM と HPTS で適切な配置を取り, 反応が進んでもよいように考えられるが, 実際には Normal 体の蛍光が主であり, Anion 体の蛍光はあまり観測されていない。実際この系を液相まで温度を上げると Anion 体の蛍光は全く観測されない。すなわち MIM のプロトンアクセプターとしての能力はそれほど高くなく, 固体のマトリックス中で特定の配向が保持されることによってはじめて HPTS からのプロトン移動が可能であり, 柔粘性結晶相では分子回転が自由になるため, 反応効率がかえって減少してしまったと考えられる。このことは HMIM<sup>+</sup>が効率よくプロトンを受容性のプローブ分子(2AP や 6HQ)に供与していることを考えるとその裏返しであるといえる。

#### 4. 結論

本研究では柔粘性結晶相を示すプロトン性のイオン結晶である [HMIM][TfO] 中に様々な蛍光物質をドーブし, 蛍光物質との間のプロトン移動反応について検討を行った。プロトン受容性のプローブ分子を用いると HMIM<sup>+</sup>から溶質分子への非常に効率の高いプロトン移動が確認された。一方でプロトン供与性のプローブ分子 (HPTS) とはそのままでは反応が起こらないことが分かった。プロトンのアクセプターとして水もしくはメチルイミダゾール (MIM) を少量加えると固体状態ではプロトン移動が生じたが, 水と MIM では, 効果の現れ方に違いがあった。MIM の場合, 固相では特定の配向で HPTS と配位したコンプレックスが効率の良いプロトン移動を引き起こしていることが分かった。温度を上げて柔粘性結晶相にすると, 分子回転の効果によりこのコンプレックスが壊れ, プロトン移動の効率が下がることが明らかとなった。したがって, 柔

粘性結晶の特性はむしろプロトン移動の効率を下げる結果となった。今回は一種類の柔粘性結晶でしか試みていないので、今後いくつかの系で検証していくことが必要である。

本研究の推進にあたっては、藤井香里特定任用助教（同志社大学理工学部）および遠藤太佳嗣准教授（同志社大学理工学部）に助言をいただいた。また、本研究は同志社大学ハリス理化学研究所助成金によって行った。ここに記して謝意を表する。

### 参考文献

- 1) イオン液体研究会監修, イオン液体の化学—新世代液体への挑戦—, (丸善, 東京, 2012).
- 2) T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewski and C. J. Drummond, “Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties”, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22479-22487 (2006).
- 3) H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi and M. Watanabe, “Proton-Conducting Properties of a Brønsted Acid-Base Ionic Liquid and Ionic Melts Consisting of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and Benzimidazole for Fuel Cell Electrolytes”, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1541-1548 (2007).
- 4) M. Phonyiem, S. Chaiwongwattana, C. Lao-ngam and K. Sagarik, “Proton transfer reactions and dynamics of sulfonic acid group in Nafion(R)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 10923-10939 (2011).
- 5) M.L. Hoarfrost, M. Tyagi, R.A. Segalman and J.A. Reimer, “Proton Hopping and Long-Range Transport in the Protic Ionic Liquid [Im][TFSI], Probed by Pulsed-Field Gradient NMR and Quasi-Elastic Neutron Scattering”, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 8201-8209 (2012).
- 6) K. Chen, Y. Wang, J. Yao and H. Li, “Equilibrium in Protic Ionic Liquids: The Degree of Proton Transfer and Thermodynamic Properties”, *J. Phys. Chem. B*, **122**, 309-315 (2017).
- 7) J. Timmermans, “Plastic Crystals: A Historical Review”, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1-8 (1961).
- 8) R. Taniki, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Hachiya, T. Morinaga and T. Sato, “Highly Conductive Plastic Crystals Based on Fluorohydrogenate Anions”, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 955-960 (2013).
- 9) S. Horike, D. Umeyama, M. Inukai, T. Itakura and S. Kitagawa, “Coordination Network-Based Ionic Plastic Crystal for Anhydrous Proton Conductivity”, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 7612-7615 (2012).
- 10) H. Zhu, X. Wang, R. Vijayaraghava, Y. Zhou, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, “Structure and Ion Dynamics in Imidazolium-Based Protic Organic Ionic Plastic Crystals”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 3904-3909 (2018).
- 11) H. Zhu and M. Forsyth, “Ion Vacancies and Transport in 1-Methylimidazolium Triflate Organic Ionic Plastic Crystal”, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 510-515 (2020).
- 12) K. M. Solntsev, C. E. Clower, L. M. Tolber and D. Huppert, “6-Hydroxyquinoline-N-Oxide: A New Class of “Super” Photoacids”, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8534-8544 (2005).
- 13) D. B. Spry and M. D. Fayer, “Charge Redistribution and Photoacidity: Neutral Versus Cationic Photoacids”, *J. Chem. Phys.*, **128**, 084508 (2008).
- 14) J. E. Thomaz, A. R. Walker, S. J. Van Wyck, J. Meisner, T. J. Martinez and M. D. Fayer, “Proton Transfer Dynamics in the Aprotic Proton Accepting Solvent 1-Methylimidazole”, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 7897-7908 (2020).
- 15) K. Fujii, Y. Yasaka, M. Ueno, Y. Koyanagi, S. Kasuga, Y. Matano and Y. Kimura, “Excited-State Proton Transfer of Cyanonaphthols in Protic Ionic Liquids: Appearance of a New Fluorescent Species”, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 6042-6049 (2017).
- 16) E. Pines and D. Huppert, “Salt Effect in Photoacid Quantum Yield Measurements: a Demonstration of the Geminate Recombination Role in Deprotonation Reactions ” *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4096-4097 (1989).
- 17) 加納航治, 有機反応論, (三共出版, 東京, 2006).