

## イオン液体におけるイオン対形成

(産総研) ○加藤隆二

【序】イオン液体は、常温で液体の塩であり、低蒸気圧、難燃性、広い電気化学窓など、その特異な性質が注目され、新しい反応媒質や、電気化学デバイスの電解液として多くの研究開発が展開されている。また、イオン液体は、アニオンとカチオンのみで形成されている特異な溶媒であるため、これまでの溶媒と異なる新しい性質が期待され、反応溶媒としての性質や、様々な液体物性の評価によって、特異な液体としての理解がすすめられつつある。

ここではイオン液体中のイオンの溶媒和、特にヨウ素イオンの溶媒和について、紫外吸収分光によって検討してきた結果について述べる。

【実験】 イオン液体の基本的な性質を調べるために、液体試料の吸収スペクトル計測を進めてきた[1]。吸収分光は溶液中の分子の性質を調べるために一般的な方法であるが、液体の試料は濃度が高いため(5モル濃度程度)、吸収スペクトルの計測にはサブマイクロメートルの厚さを有する試料セルが必要となる。直径4 cm、厚さ2 cmの石英板を二つ合わせ、その間に液体試料を入れ、ねじで締め付ける構造の吸収測定セルを作成し、測定した。

【結果と考察】 図1に典型的なイオン液体である[bmim][PF<sub>6</sub>]の吸収スペクトルを示す。純液体とアセトニトリル希薄溶液の結果を比べてみると、液体と溶液の吸収スペクトルが非常によく似ており、液体中では、希薄溶液と似た電子状態になっていることがわかる。つまり、液体中で[bmim]カチオンと[PF<sub>6</sub>]アニオンとの電子的な相互作用は無視できる程度であるといえる。

ヨウ素イオンは、古くから知られているように、ピリジン類など

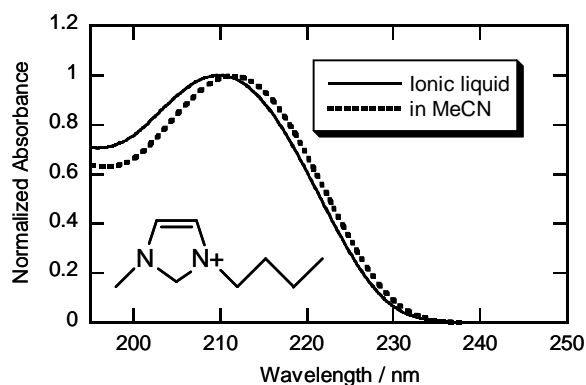


図1 イオン液体の吸収スペクトル

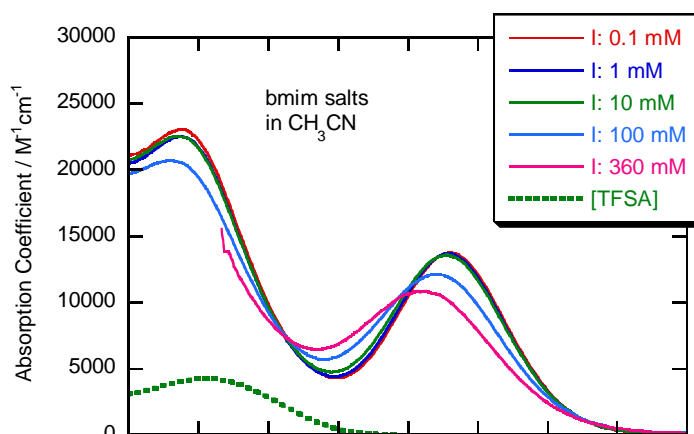


図2 溶液中の[bmim]Iの吸収スペクトル

と電荷移動(CT)錯体を形成する。つまり、ヨウ素イオンを含むイミダゾリウムイオン液体ではCT相互作用によって吸収スペクトルが大きく変化することが期待される。図2にアセトニトリル中での結果を示す。濃度が低いときにはヨウ素イオンに起因するCTTS (Charge-transfer-to-solvent)吸収が観測された。濃度が高くなると、吸収スペクトルが短波長シフトしながら、ブロード化し、強度が減少した。等吸収点を示すことから電荷移動錯体が形成されているといえる。スペクトルの解析から得た錯体の吸収スペクトルには、短波長シフトしたCTTS吸収のピークに加え、長波長側に非常にブロードな吸収体が重なって現れていた。これはCT吸収に対応するものと考えることができる。

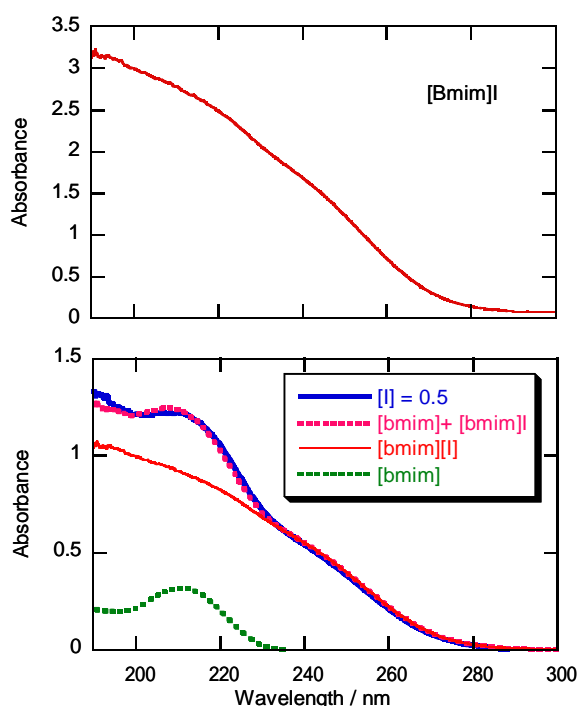


図2 イオン液体の吸収スペクトル  
(上)純[bmim]I 液体、(下)[bmim][TFSA]と  
bmim]I のモル比 1:1 溶液

[bmim]I 純イオン液体について吸収スペクトルを測定した(図3)。非常にブロードで特徴のない形をしている。CTTS 吸収ははっきりとしたピークを示すことが知られていることから、ヨウ素イオンの電子はCTTS 吸収のような溶媒への電子移動はなく、bmim カチオンへ電子移動しているといえる。吸収係数を見積もったところ、単独の bmim カチオンの吸収よりも十分に大きく、このスペクトルは [bmim]カチオンとヨウ素イオンの CT 吸収に帰属できる。

イオン対の存在状態について調べるため、[bmim]I と[bmim][TFSA]のモル比 1 : 1 の溶液の吸収スペクトルを測定した(図2下 青線)。このスペクトルは[bmim]カチオンと[bmim]I の足し合わせで説明することができる。つまり、溶液中にはこの二つの化学種のみが混在していることになり、自由なヨウ素イオンは存在していないといえる。

[bmim]I 純イオン液体の電子状態を詳細に検討するため、外部光電子放出の測定を行った。しきい値は 6.2 eV と決定され、[bmim]PF6 の 7.9 eV と比べて著しく低い値となった。これはヨウ素イオンからの電子放出が起こっていることを示している。そこで、種々のイミダゾリウムイオン液体のヨウ素イオン溶液を作成し、外部光電子放出しきい値から bmim カチオンの相互作用を検討した。ヨウ素イオンからの光電子放出しきい値はイオン液体のアニオンの種類に依存せず一定の値をとっており、ヨウ素イオンのミクロな環境が同じである、つまりイオン対の生成を示唆している。

当日は、深紫外線励起による過渡吸収分光の結果もあわせて議論する。

## 【文献】

[1] R. Katoh, Chem. Lett. 36 (2007) 1256-1257.