

1P034

共鳴ラマン分光法によるイオン液体中のヨウ素の溶存状態

(東大院理*・学習院大理) ○本間脩*、吉田匡佑*、岩田耕一、濱口宏夫*

【序】

二原子分子は最も単純な分子であり、二原子分子と溶媒の相互作用を理解することは溶媒効果を理解する上で重要である。ヨウ素分子は他の多くの二原子分子と異なり、近紫外・可視光領域に吸収帯を持つため、その電子状態や光化学反応について多くの研究がなされてきた。ヨウ素を溶媒に溶解させると、溶媒によって異なる呈色を示す。このことからヨウ素は溶媒と強く相互作用していることがわかる。本研究では、新しい液体として注目されているイオン液体を溶媒として用いてヨウ素との相互作用を調べた。イオン液体は塩でありながら常温・常圧で液体であり、高粘性・不揮発性などの特異な性質を持ち、また分子溶媒にはない局所構造の存在が示唆されている。2種のイオン液体中にヨウ素を溶解させ、それぞれが示す吸収波長で共鳴ラマンスペクトルを測定し、分子溶媒を用いた場合と比較した。

【実験】

溶媒として、イオン液体では bmim Tf₂N と TPA Tf₂N (図1)、分子溶媒ではヘプタン、ベンゼン、メタノールおよびヨウ化カリウム水溶液を用いた。各溶媒中に I₂ を溶解させたときの紫外・可視吸収スペクトルを測定し、吸収帯内の波長の光で励起してラマンスペクトルを測定した。再生増幅器付マルチパス増幅型 Ti:Sapphire レーザー (波長 800 nm, 繰り返し周波数 1 kHz) からの出力を、光パラメトリック増幅器 (OPA) に入力して波長変換し、可視光励起共鳴ラマン測定に用いた。紫外光を励起光として用いる場合は、OPA からの出力を BBO 結晶に照射することにより得られる第二高調波を用いた。試料からのラマン散乱光を、トリプルポリクロメーターで分光し、CCD カメラを用いて検出した。

【結果・考察】

ヨウ素をイオン液体 (bmim Tf₂N および TPA Tf₂N) と分子溶媒 (ヘプタン、ベンゼン、メタノール、ヨウ化カリウム水溶液) に溶解させたときの、紫外可視吸収スペクトルを図 2

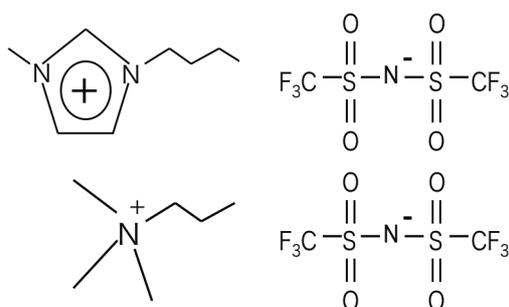


図1 イオン液体 bmim Tf₂N (上)
TPA Tf₂N (下)

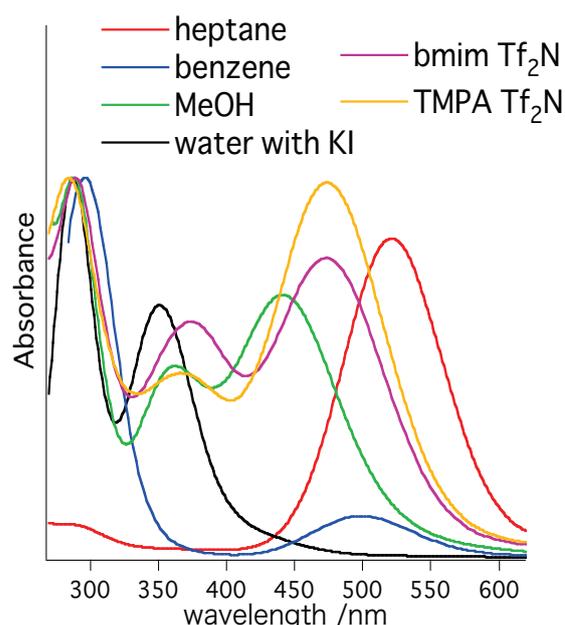


図2 ヨウ素の紫外可視吸収スペクトル

に示す。

また、514 nm 励起および 300 nm 励起で測定した各溶媒中でのヨウ素の共鳴ラマンスペクトルをそれぞれ図 3, 4 に示す。

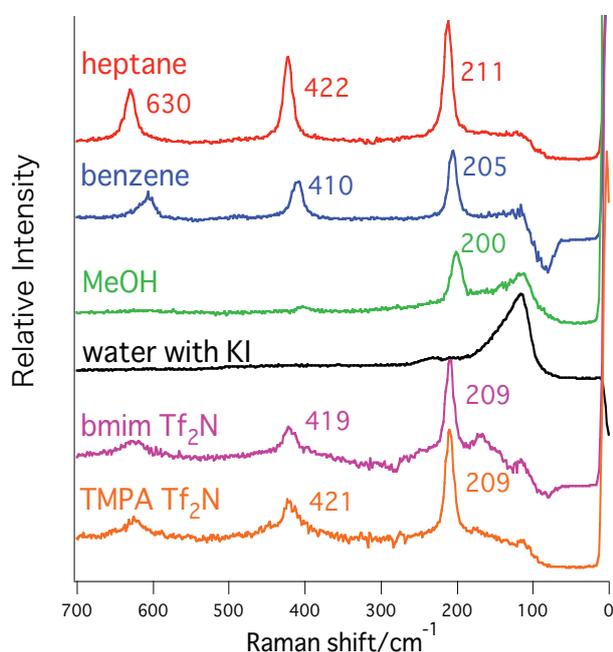


図 3 514 nm 励起共鳴ラマンスペクトル

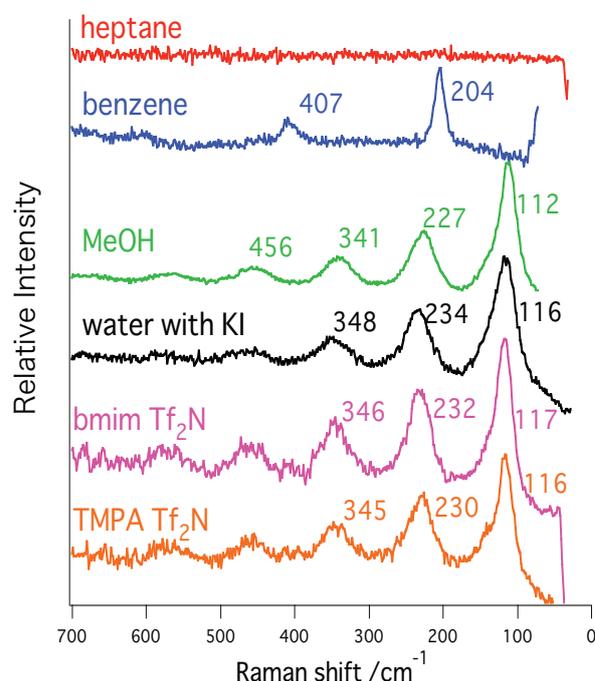


図 4 300nm 励起共鳴ラマンスペクトル

イオン液体に I_2 を溶解させると、300, 370 および 470 nm 付近に吸収帯が現れた (図 2)。ヘプタン中にヨウ素を溶解させると、 I_2 として溶解し、520 nm 付近に吸収帯を与える。ベンゼン中では、 I_2 が芳香環の上に「立っている」ような構造の錯体を形成し、この錯体が 300 nm に吸収帯を持つことが知られている。メタノール中では一部は I_2 として溶解し 450 nm に吸収帯を示し、一部は I_3^- として溶解し 290 nm と 360 nm に吸収帯を示す。ヨウ化カリウム水溶解中では I_2 は存在せず、 I_3^- として溶解するため、290 nm と 350 nm に吸収帯が現れる。一方、ラマンスペクトルを見ると、ヨウ素をイオン液体中に溶解させ、514 nm で励起してラマンスペクトルを測定した場合、 209 cm^{-1} にラマンバンドが観測された (図 3)。これは無極性溶媒であるヘプタン中の I_2 の値とほぼ等しく、ベンゼン中や極性溶媒であるメタノール中での値とは異なる。また、300 nm 励起では I_3^- に由来すると考えられるラマンバンドが $116\sim 117\text{ cm}^{-1}$ に観測された (図 4)。本実験に用いたイオン液体 bmim Tf₂N のカチオンは芳香環を持つため、 I_2 と芳香環が錯体を形成する可能性が考えられたが、図 4 からわかるように、 I_2 –芳香環錯体のラマンバンド ($\sim 205\text{ cm}^{-1}$) は観測されなかった。

以上のことから、イオン液体中にヨウ素を溶解させると、 I_2 および I_3^- の両方の形で溶解すると考えられる。 I_2 のラマンバンドの波数がヘプタン中の値と近いことから、 I_2 はカチオン側のアルキル鎖の付近に溶解している可能性が高い。