

4D14

ピリジニウム系イオン液体におけるカチオンーアニオン間の電荷移動遷移
(東工大 理工) ○小倉隆宏、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、カチオン、アニオンのみからなり難揮発性、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の塩である。イオン液体の電子状態に関する研究は数多くなされているが、我々は最小単位である 1:1 イオン対の電子状態に着目した。1:1 イオン対は、イオン対間の電荷移動(CT)遷移とイオン固有の電子遷移(LE)遷移を研究するに適した化学種である。我々の研究グループでは、昨年度の討論会で Tf_2N^- をアニオンとするイオン液体について、気相中での孤立イオン対の吸収測定について報告した。また、加藤らによってアセトニトリル中での Bmim^+I^- イオン対の CT 遷移が観測されている。[1] この報告では、電荷が局在化したイオン対の場合、イオン間電荷移動遷移が観測される可能性が示されている。

本研究では、電荷移動吸収帯が比較的低エネルギー領域に現れ観測しやすいピリジニウムカチオンーハライドアニオンからなるイオン液体を対象とした。また溶媒としては、溶質ー溶質間相互作用や溶媒物性の変化を無視できるよう、希薄溶液でもイオン対の生成が起こるジクロロメタンを用いた。

【実験方法】イオン液体 (EpyCl^+ , EpyBr^+ , EpyI^+) を水、アセトニトリル、ジクロロメタンに溶解させた各種溶液を調整し、紫外可視分光光度計を用いて吸収スペクトルを測定した。各溶液について会合度を測るため電気伝導度を測定した。また、イオン間電荷移動が起こる相対配置を調べるため、 EpyCl^+ , EpyTf_2N^+ (図 1) の重水、重アセトニトリル、重ジクロロメタンの溶液として NMR 分光測定を行った。 EpyCl^+ の構造最適化には量子化学計算として Gaussian09 DFT 法の B3LYP 汎関数を用いた。基底関数には 6-311++G(3df,3pd) レベルを用いた。

【結果と考察】図 2 に EpyCl^+ の各溶液の吸収スペクトルを示す。溶媒の誘電率に着目すると、水、アセトニトリルは極性溶媒、ジクロロメタンは無極性溶媒である。ジクロロメタン溶液では明らかに異なる吸収帯が現れている。電気伝導度測定の結果によると、水、アセトニトリル溶液で測定した濃度領域ではイオン対はほぼ完全解離しており、得られた吸収帯は、アニオンと解離して溶媒和された Epy^+ の $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移と帰属できる。より短波長領域には Cl 由来の CTTS (Charge Transfer To Solvent) 遷移も観測された。一方、ジクロロメタン溶液では数 10% 程度が会合していることから、新たに現れた吸収帯はカチオンーアニオン間 CT 遷移であると結論した。 EpyTf_2N^+ のジクロ

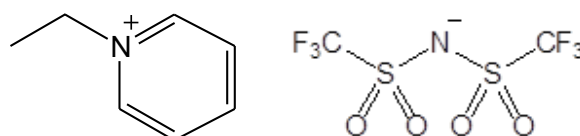


図 1 EpyTf_2N^+ の構造式

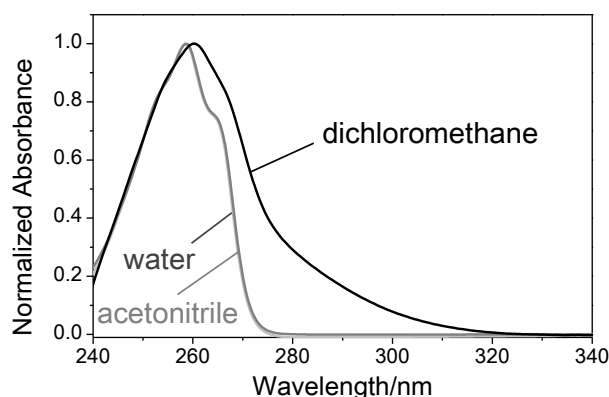


図 2 各溶液中での EpyCl^+ の吸収スペクトル

ロメタン溶液では CT 遷移は観測されず、電荷が局在化したハライドイオンのようなアニオンを有するイオン対では効率的に CT が起こることがわかった。図 3 に吸収スペクトルの濃度依存性を示す。濃度が大きくなると π - π^* 吸収強度が小さくなり、CT 吸収強度が大きくなる。その際、等吸収点の存在も確認できる。このことから、イオン対となることで π - π^* 遷移の遷移モーメントが小さくなると示唆される。図 4 に EpyCl 及び EpyTf₂N の重ジクロロメタン溶液の NMR スペクトルを示す。* を付したバンドは不純物によるものである。EpyTf₂N は電荷移動遷移の観測されないイオン対のため対比として測定を行った。化学シフトの違いに着目すると、A,B と記号をつけた 2 本のバンドがアニオンを変えることで大きくシフトしていることがわかる。バンド A はピリジニウム環の二位の水素、バンド B はエチル基の CH₂ の水素によるものである。アニオンが Cl の場合に、これらのバンドを示す水素原子がかなり電子密度の低下した状態となっている。図 5 に量子化学計算によって得られた最安定構造を示す。図 4 におけるピーク A,B を示す水素とアニオンが強く相互作用しているイオン対相対配置であることがわかる。以上より、図 5 のイオン対相対配置でのアニオンからカチオンへの CT 遷移が観測されたと示唆される。

口頭発表では、ハライドアニオンの異なるイオン対についての実験結果も合わせて報告する。

【文献】 [1] R. Katoh *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 15426-15430 (2008).

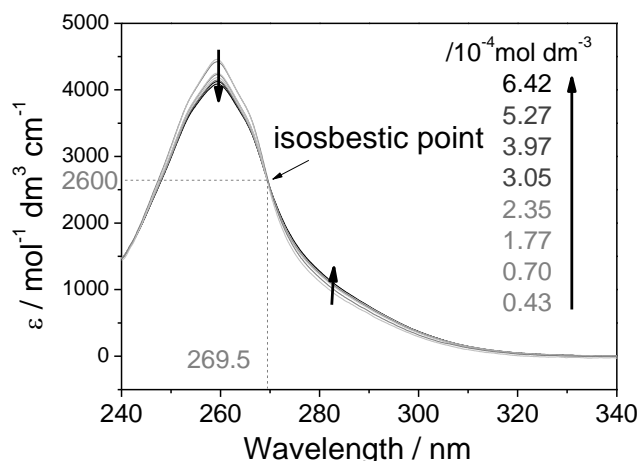


図 3 EpyCl/CH₂Cl₂ 溶液の吸収スペクトルの濃度依存性

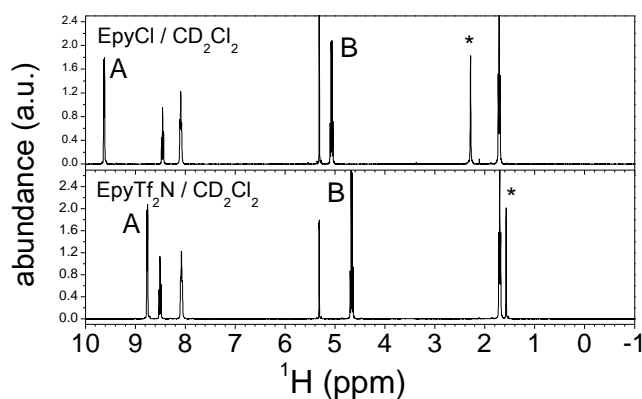


図 4 EpyCl, EpyTf₂N CD₂Cl₂ 溶液の NMR

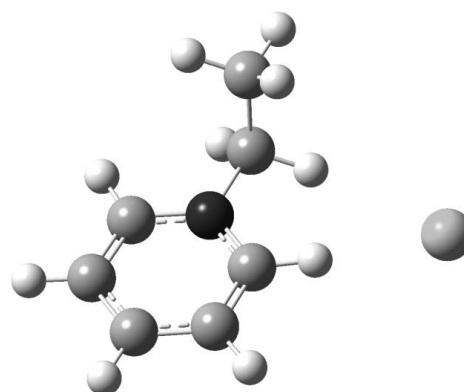


図 5 CT 遷移が起こっていると示唆される EpyCl の相対配置