

液相および固液界面近傍におけるイオン液体の

電荷移動吸収スペクトル測定

(東工大院・理工) ○楊箸 爽, 小倉 隆宏, 渋谷 一彦, 河合 明雄

Charge Transfer Absorption Spectra of Ionic Liquids
in Bulk Phase and Near Liquid-solid Interface Region

(Tokyo Tech.) ○Soh Yanagibashi, Takahiro Ogura, Kazuhiko Shibuya, Akio Kawai

【序】

イオン液体は、カチオンおよびアニオンからなる室温で液体として存在する有機化合物塩である。イオン液体は、分子性溶媒とは異なり構成分子がイオンのみであることから、粘性が高いなど多くの特異性をもつ。我々はこれまで、イオン液体のバルク層での電荷移動 (CT) 相互作用に着目し、電子状態を可視紫外(UV/Vis)吸収分光法により研究してきた[1]。ハロゲンアニオンとイミダゾリウムカチオンのイオン液体では、アニオンの強い電子ドナー性により、CT 吸収バンドが観測される。イオン液体における CT 吸収スペクトルは、イオン対の相対配置などを反映するため、イオン液体内のイオン対をプローブする指標となり得る。例えばイオン対について、構造が定まった状態で存在するのか、あるいは相対配置が統計的要因に支配されるのかなど、様々な議論が可能である[2]。

近年、イオン液体が固液界面近傍においてバルク層とは異なる構造を持つことが、様々な実験により示唆されている。今回我々は、このような構造の違いを CT 吸収スペクトルに基づいて解明することを試みた。始めに、バルク層におけるイオン対の電荷移動について通常の UV/Vis 吸収分光法により詳細に研究した。次に、固液界面近傍での CT 吸収スペクトルを、近接場光を利用した自作の UV/Vis 減衰全反射 (ATR-UV/Vis) 分光装置で測定した。得られた結果をもとに、バルク層と固液界面近傍領域でのイオン対や CT 相互作用の相違について議論する。

【実験】

通常の UV/Vis 吸収分光測定には、分光光度計(Shimadzu,UV-2450)を用いた。バルク層の測定では、濃度が薄い場合は光路長 1 mm の光学セルを用い、濃度が高い場合はサファイアか石英の光学基板間に試料薄層を調整して短い光路長としたセルを用いた。試料溶液には、Kosower salt (図 1a)をイオン液体[N3111][Tf₂N](図 1b)に溶解したものをを用いた。Kosower salt は、CT 吸収バンドが可視領域にあるため分光学的に測定が比較的容易である。また溶媒のイオン液体は、イミダゾリウム系やピリジニウム系のイオン液体に比べて UV/Vis 領域の吸収がほとんど無く、分光計測に適している。界面近傍の UV/Vis 吸収スペクトル測定には自作の ATR-UV/Vis 分光測定装置を用いた。

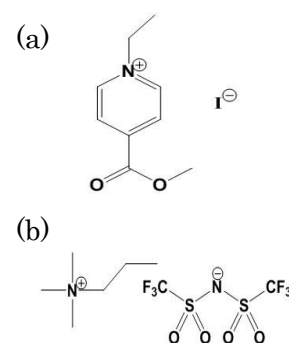


図 1 (a) Kosower salt と (b) イオン液体 [N3111][Tf₂N]の構造式

【結果と考察】

図2は Kosower salt の[N3111][Tf₂N]希薄溶液の吸収スペクトルである。273.5 nm にピークを持つバンドは、Kosower salt のピリジニウム環の S₁(π,π*) 状態への吸収と帰属できる。一方、図3は Kosower salt の高濃度領域 (>0.01M) におけるバルク層の吸収スペクトルである。これらのスペクトルは、希薄溶液の場合と大きく変わっており、ピーク波長が 360 nm 付近にある吸収バンドと、325 nm 付近から短波長側にかけて吸収強度が立ち上がる二つの CT 遷移が観測されている。またスペクトル形状から、二つのバンドの分裂幅は濃度上昇とともに大きくなることがわかる。S₁(π,π*) バンドについては高濃度であるためバンド全体の観測はできない。しかし、S₁(π,π*) バンドの存在によって、300 nm 付近の吸光度が大きくなると考えられる。

Kosower salt の場合、ピリジニウムカチオンとヨウ化物イオンの間に弱い水素結合が形成される。従って、図3の低濃度領域では、水素結合分子錯体の CT 吸収が観測されたと考えられる。一方、濃度が高くなると、ピリジニウムカチオン近傍にヨウ化物イオンが存在する確率が高くなる。このようなカチオンとアニオンの組は、明確な錯体構造をもつイオン対とは異なるが、CT 吸収を与えることができる。従って、図3の高濃度領域の CT 吸収バンドは、このようなランダム配向によるイオン対のものに帰属した。

Kosower salt の CT 光遷移はヨウ化物イオンからピリジニウムカチオンへの電荷移動に伴って起こる。従って励起状態ではヨウ素原子とピリジニウムラジカルの電子配置をとる。ヨウ素原子の最外殻電子軌道はスピン軌道相互作用で二つのエネルギー準位に分裂するため、今回の CT スペクトルにも二つの吸収バンドが現れた。実験結果によれば、この分裂幅は濃度上昇とともに大きくなる。これを CT 相互作用に基づいて考察する。CT 遷移における基底状態 Ψ_G と励起状態 Ψ_E の波動関数を以下のようにとる。

$$\Psi_G = a\Psi_I + b\Psi_N \quad (1), \quad \Psi_E = -b\Psi_I + a\Psi_N \quad (2)$$

Ψ_I はイオンペア、 Ψ_N は電荷が移動した中性分子ペアである。b の値が小さいと CT 相互作用も小さく、基底状態はイオン対、励起状態は中性ペアと見なせる。従って、CT 相互作用が弱いペアの分裂は大きくなる。これより、高濃度ほど CT 相互作用が小さい錯体の寄与が大きいと考えた。すなわち、ランダム配向の CT 遷移は水素結合錯体に比べて CT 相互作用が小さいと解釈した。

当日は、濃度変化によるバルク層の CT 吸収のスペクトル変化と界面近傍の CT 吸収スペクトルから、バルク層と界面近傍でのカチオンとアニオンの配向の違いについても議論する。

【文献】 [1] T.Ogura, N.Akai, K.Shibuya, A.Kawai *J.Phys.Chem.A*, **117**, 8547 (2013).

[2] Y.M.Lui, L.Crowhurst, J.P.Hallett, P.A.Hunt, H.Niedermeyer, T.Welton, *Chem.Sci*, **2**, 1491 (2011)

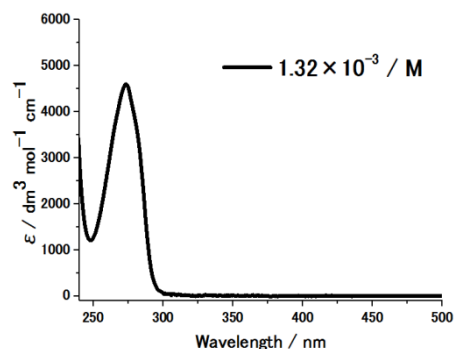


図2 Kosower salt の N3111 Tf₂N 溶液の低濃度領域における吸収スペクトル

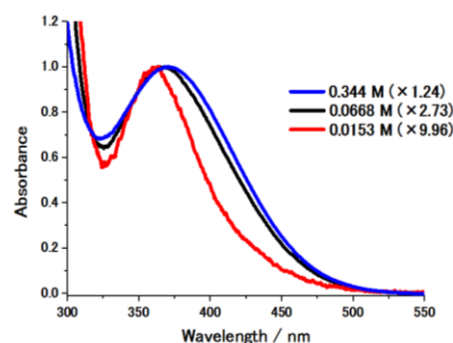


図3 Kosower salt の N3111 f₂N 溶液のバルク層における吸収スペクトル