

## Ethylpyrizenium iodide のイオン液体中における電荷移動吸収

## スペクトル

(東工大・理工) ○本間 元樹, 楊箸 爽, 小倉隆宏, 河合 明雄

## Charge transfer absorption spectra of ethylpyrizenium iodide in ionic liquids

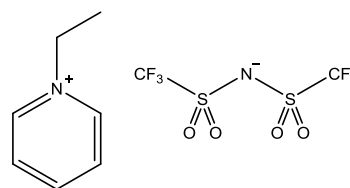
(Tokyo Tech.) ○ Honma Motoki, So Yanagibashi, Takahiro Ogura, Akio Kawai

## 【序】

イオン液体は、正負イオン間にクーロン相互作用やアルキル側鎖のファンデルワールス力などの複雑な分子間相互作用が働きながら、常温で液体相となるイオン性有機化合物塩である。構成分子がカチオンとアニオンのみからなり、導電性・不揮発性などの有機溶媒と異なるさまざまな特異性を持つ。

イオン液体の分子間力については、MD シミュレーションなどで理論的な考察が行われている。近年当研究室では、イオン液体のカチオンとアニオンの間に働く電荷移動(CT)相互作用について、その特異な CT 吸収スペクトルの測定から研究を進めている。CT 相互作用は、イオン対内のカチオンとアニオンそれぞれについて、電荷がどの程度中和されているかを知るために重要である。これまでの研究では、CT バンドのピーク位置が、濃度を変化させることでシフトするという興味深い現象が観測された。CT 遷移はドナーとアクセプターの電子供与能と電子受容能、イオン対の立体配置を良く反映するため、溶液中でのイオン対の状態を知る指標になる。

今回我々は、CT バンドを発現することが知られ、イオン液体によく用いられるカチオンを含んだ有機塩として、ヨウ化エチルピリジニウム([Epy]I、図 1)を試料とした。いくつかの有機溶媒中で、広い[Epy]I の濃度範囲で、CT バンドのピークシフト現象を観測し、イオン対の電荷移動相互作用について議論する。

図 1 [Epy]<sup>+</sup>及び[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の構造式

## 【実験】

溶媒には、ジクロロメタン、アセトニトリル、およびイオン液体であるビス-トリフルオロメチルスルホン酸イミドピリジニウム([Epy][NTf<sub>2</sub>])を用いた。[Epy]I をこれらの溶媒に溶解し、試料溶液とした。可視・紫外吸収分光測定には、分光高度計(Shimadzu, UV-2450)を用いた。広い濃度範囲の観測を実現するため、光路長 1 cm, 1 mm, 0.1 mm の 3 つのセルを用い、最大 1000 倍程度の濃度範囲での観測を可能にした。

### 【結果と考察】

図2は、[Epy]Iのジクロロメタン溶液での吸収スペクトルである。この濃度領域では、[Epy]Iがイオン対で溶解していることが、電気伝導の実験から示されている[1]。[Epy]<sup>+</sup>は250nm付近にS<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ )遷移を示すが、今回観測したイオン対の溶液でも、同じく[Epy]<sup>+</sup>に由来するS<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ )遷移が観測された。長波長側の

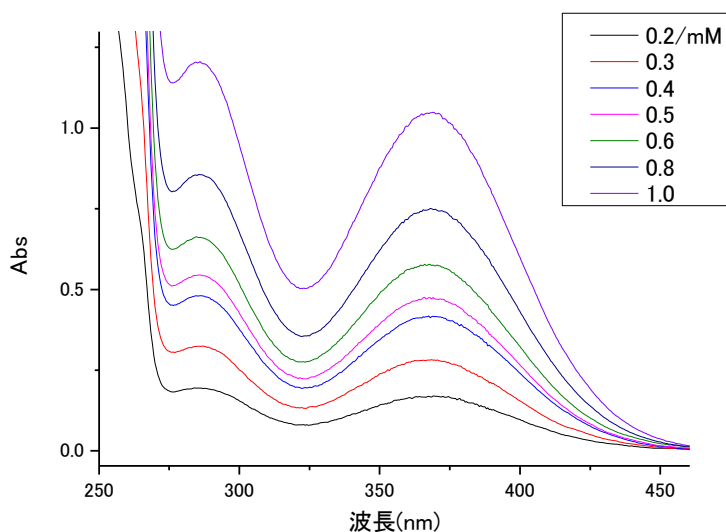


図2 EpyI-ジクロロメタン溶液の吸収スペクトル

のバンド線形を解析したところガウス線形であることが判った。一方これよりも長波長側には、CTバンドと思われる2つのブロードなバンドが観測された。[Epy]IのCT吸収では、基底状態におけるヨウ化物イオンは励起状態ではヨウ素原子になるため、ヨウ素原子のもつスピン軌道相互作用によって分裂した2つのバンドが観測される。CTバンドにイオン対濃度依存性を調べるために、370 nm付近にピークを持つCT吸収を中心に詳細な解析を行った。このバンドは、270 nmより短波長側に存在する $\pi\pi^*$ 遷移の影響がほとんど無く解析し易い。

図3は、[Epy]Iの濃度を $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ から $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ まで変化させたときの、[Epy]IのCT吸収スペクトルのピーク波長を示したものである。高濃度になるほど短波長側にシフトしていく様子が見て取れる。これらのピークシフトは、[Epy]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>イオン対内の因子では説明が難しい。これらのピークシフトは、[Epy]<sup>+</sup>I<sup>-</sup>イオン対同士が溶液中で相互作用することによって生じるものと考えられる。

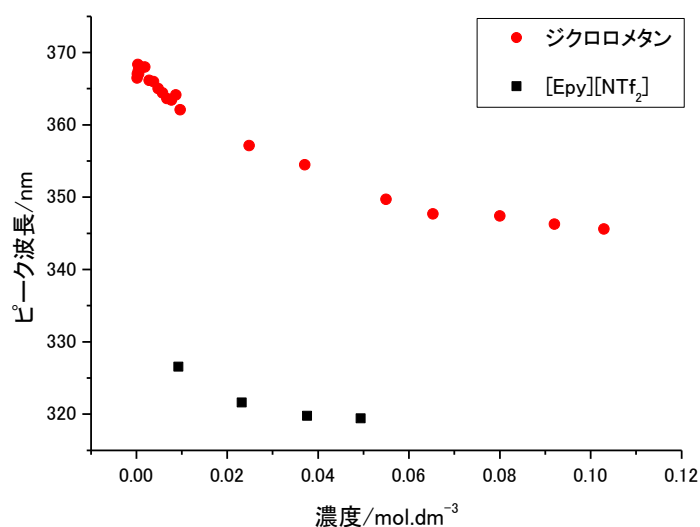


図3 各溶媒での[Epy]IのCT吸収のピークシフト

当日は、各溶媒中でのピークシフトの濃度依存性などを比較検討することにより、このような仮説に到った論理を詳細に議論する。