

【序】 ソルバトクロミズムを示す分子においては、その振動スペクトルも溶媒に依存して大きく変化する。振動スペクトルの詳細な解析により、吸収のピーク位置だけではえられない複雑な溶媒和に関する情報を得ることが可能となる。我々はこれまで典型的なソルバトミズムをしめす色素であるフェノールブルー(PB)を対象に、種々の流体中で共鳴ラマンスペクトルの測定を行い、その C=N 伸縮振動や C=O 伸縮振動に由来するラマンバンドのピーク位置と線幅が、溶媒和の強さや揺らぎを反映して特徴的な変化を示すことを明らかにしてきた[1-4]。

本研究では、ソルバトクロミズムを示す別のプローブ分子として N,N-ジメチル-p-ニトロアニリン(DMPNA、図1参照)の共鳴ラマンスペクトルを、通常の液体、イオン液体、超臨界流体など様々な流体中で測定を行い、NO₂ 伸縮振動に由来するラマンバンドのピーク位置、線幅の評価を行った。その結果、イオン液体の溶媒効果に関して PB とはまた異なった側面を見出したのでその結果を報告する。

【実験】 溶液のラマン測定は既報の装置[4,5]を用いて、アルゴンイオンレーザーの 488nm 励起により、25°Cでおこなった。イオン液体はすべて二時間以上真空引きしたものを測定に用いた。超臨界流体中での共鳴ラマン測定は既報の高圧容器を用いて[1]、Nd:YAG レーザーの3倍波励起により、背面集光系で測定した。超臨界流体の測定は 50°Cで、臨界密度での換算密度が 1.0 から 2.0 の範囲でおこなった。DMPNA は再結晶したものをを用いた。

【結果と考察】

図2に典型的な溶媒中での吸収スペクトルを示す。溶媒の極性が大きくなるほど、吸収がレッドシフトしていく様子が見える。イオン液体中での吸収スペクトルはおおむねメタノールと水の間に存在する。これはスペクトルがほぼメタノールや DMSO と類似していた PB の場合と多少傾向がことなる。我々は、吸収スペクトルを log-Normal 関数で最適化することにより、その吸収のバンドセンターの値を決定した。

図3にいくつかの流体中での DMPNA のラマンスペクトルを示す。NO₂ 伸縮振動に帰属される 1300cm⁻¹ 付近のバンドがピーク位置および線幅ともに顕著な溶媒依存性を示していることがわかる。線幅は極性の高い溶媒ほど広く、ピーク位置は低振動数側にシフトする。

測定をおこなったすべての溶媒に対して、吸収スペクトルのバンドセンターの値と、NO₂ 伸縮振動の振動数と線幅との相関を取ったものを図4に示す。吸収スペクトルがレッドシフトするにつれてピーク位置が低振動側にシフトしている。このことは極性の高い溶媒中では基底状態における電

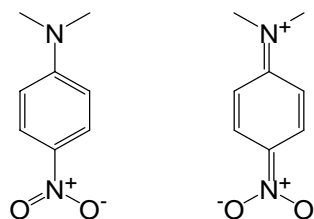


図1 DMPNA の共鳴構造

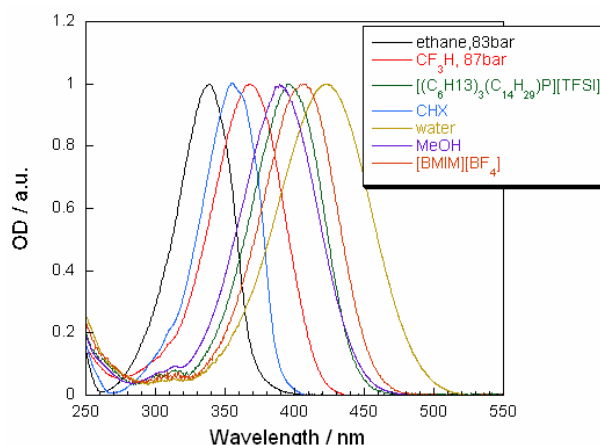


図2. 種々の流体中における DMPNA の吸収スペクトル

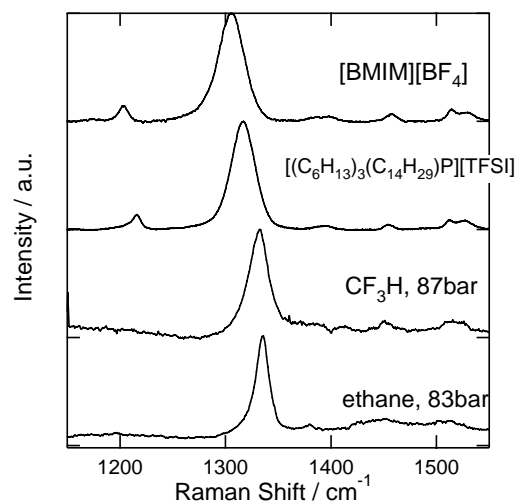


図3. 種々の流体中での DMPNA の共鳴ラマンスペクトル

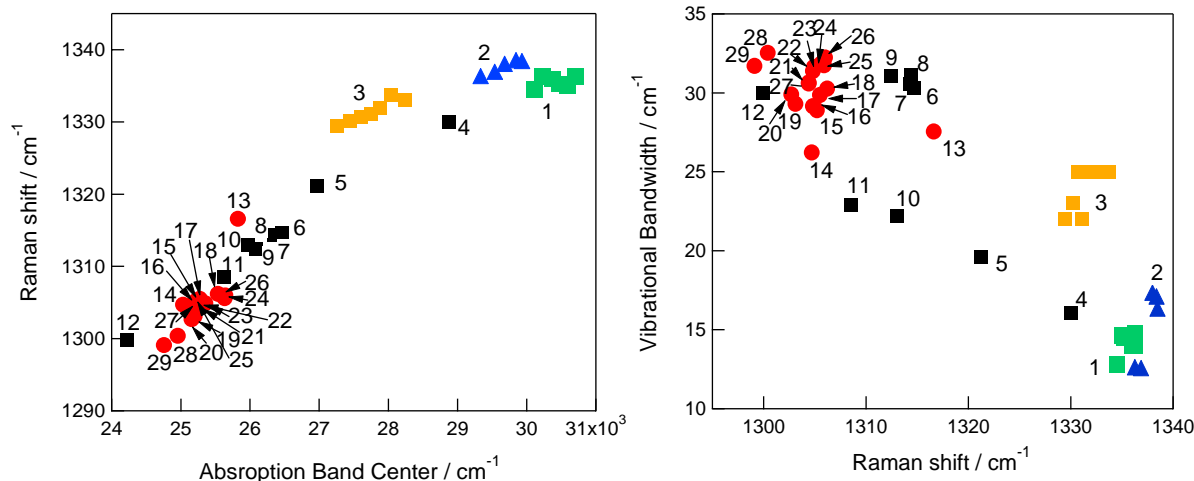


図4 種々の流体中でのDMPNAのNO₂伸縮振動のラマンシフト(左)と線幅の電子遷移スペクトルのバンドセンターに対する依存性 1: ethane, 2: CO₂, 3:CF₃H, 4: cyclohexane, 5: benzene, 6: BuOH, 7: PrOH, 8: EtOH, 9: MeOH, 10: acetonitrile, 11: DMF, 12: water, 13:[(C₆H₁₃)₃(C₁₄H₂₉)P][TFSI], 14:[EMIM][ES], 15: [EMIM][BF₄],16: [AEIM][BF₄], 17:[BMIM][BF₄], 18:[BMIM][TFSI], 19:[BMMIM][BF₄], 20: [MOET][BF₄], 21[BPY][BF₄], 22:[BMIM][PF₆], 23:[HPY][BF₄], 24:[PP13][TFSI], 25:[MOET][TFSI], 26:[TMPA][TFSI], 27: [ABIM][BF₄], 28:[ABIM][Br], 29:[AEIM][Br]

荷分離状態の寄与 (図1右) が大きくなることに由来するものと考えられる。通常の液体の結果と比較すると、超臨界流体では振動数の吸収スペクトルシフト依存性が小さく、イオン液体では大きい傾向が見られる。

線幅に関してはおおむね吸収スペクトルのレッドシフトに伴い大きくなる傾向が見られるが、その依存性は必ずしも単調でないことがわかる。特にイオン液体や水素結合性の溶媒はシフトのわりに揺らぎが大きい結果を示している。ただし、イオン液体の中でも[(C₆H₁₃)₃(C₁₄H₂₉)P][TFSI]や[EMIM][ES]では特徴的に線幅が細い。一方、超臨界CF₃H中では、PBの場合と同様、シフトのわりに線幅が広がっていることがわかる。

図5はイオン液体中のNO₂伸縮振動のピーク位置をイオン液体のモル濃度に対してプロットしたものである。これまでの研究によりDMPNAの溶媒和はもっぱら溶質の双極子モーメントと溶媒の多重極モーメントとの相互作用が重要であることが示されている[5]。イオン液体の場合、溶媒のモル濃度が溶液中に存在する電荷密度を反映することになり、相互作用のひとつの指標となりうる。図に示されるように、電荷密度の高いイオン液体ほどシフトが大きい傾向があるが、その依存性は必ずしも単調ではない。

発表ではこれらの実験結果の詳細と、イオン液体中でのラマンストークスシフトの励起波長依存性の挙動もふくめて議論をおこなう予定である。

【謝辞】本研究を支援していただいた、特定領域研究「イオン液体の科学」(科学研究費、No.17073012)および三菱財団研究助成に感謝いたします。

【参考文献】

1. T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 9050 (1997).
2. T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **109**, 9075 (1998).
3. T. Yamaguchi, Y. Kimura, and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **109**, 9084 (1998).
4. T. Fujisawa, M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 6164 (2006).
5. T. Fujisawa, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.* **124**, 184503 (2006).

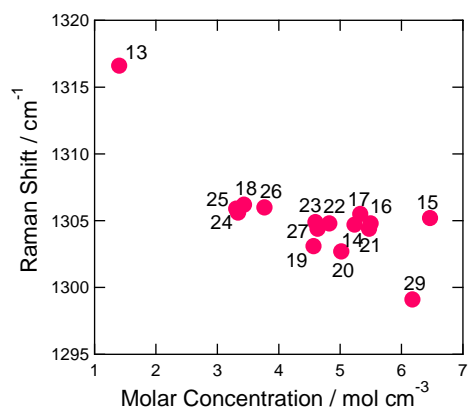


図5 NO₂伸縮振動数とイオン液体のモル濃度との相関