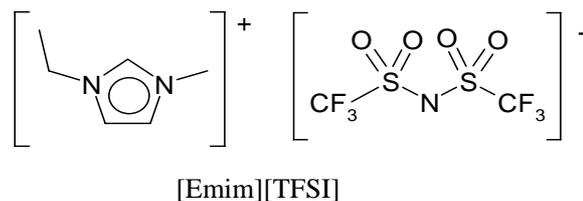


## マトリックス単離赤外分光法を用いたイオン液体の構造解析

(東工大 理工) 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体は室温付近の温度でも液体の塩であり、難燃性、特異な溶解性、不揮発性といった性質を持つことが知られている。また、アニオンとカチオンのみからなる液体のために、分子性液体とは異なる特異な性質を持つと考えられている。こうした観点から、物性や分子熱力学による研究に加えて、溶媒の局所構造や表面構造からイオン液体を理解しようとする試みが多くなされている。一方、長い間、イオン液体は不揮発性であると考えられていたために、孤立系での一対ないし小さなクラスターの幾何学的構造は理論研究のみで実験研究は行われずにいた。しかし、2006年に Earle らによってある種のイオン液体は高真空下では真空蒸留が可能であると報告されて以来[1]、気相におけるイオン液体クラスターやその構造に関する研究が始まった [2]。今回、我々は低温希ガスマトリックス単離法を用いて、初めて孤立状態のイオン液体の振動スペクトルの測定に成功した。本討論会では、凝縮状態と孤立状態のスペクトルの比較を行うとともに、量子化学計算によるスペクトルとの比較から、振動バンドの帰属を行い、加熱気化させたときのイオン液体の構造を議論する。

【実験方法】イオン液体には 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: [Emim][TFSI], 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:[Bmim][TFSI]を用いた。イオン液体を加熱可能な吹き付け管の途中に注入して、真空チャンバーに装着後 2 日かけて高真空下で不純物を除去した。精製したイオン液体はそのまま約 170 度まで加熱することによって少量を気化させた。吹き付け管内でネオン(またはアルゴン)ガスと混合させた後、約 8 Kに冷却したCsI基板にマトリックス単離した。測定には赤外分光光度計 (JEOL, WINSPEC 100) を用いて、分解能  $0.5 \sim 0.125 \text{ cm}^{-1}$ 、積算 100 回で行った。また、孤立単離状態と凝縮状態を比較するため、2 枚のKBr結晶板で挟んだイオン液体の赤外吸収スペクトルの測定も行った。量子化学計算は Gaussian03 プログラムを用いて、密度汎関数 (DFT)法のB3LYP/6-31G\*レベルで構造最適化と振動数計算を行った。また、一部の構造についてはB3LYP/6-31++G\*\*レベルでの振動数計算を行った。



【結果と考察】KBr結晶板で挟んで測定した[Emim][TFSI]のIRスペクトルを図 1 (a)に、アルゴンまたはネオンマトリックス単離した[Emim][TFSI]のスペクトルを図 1(b)と(c)にそれぞれ示す。[Emim][TFSI]をマトリックス単離することでバンド幅の狭い赤外スペクトルが測定できた。凝縮状態と孤立状態のスペクトルを比較すると、(a)で観測される  $1200 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドは孤立状態のスペクトルでもほぼ同じ位置に観測された。その一方で、凝縮状態では  $1350 \text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されたバンドは孤立状態では  $1400 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブルーシフトし、 $1060 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドは  $990 \text{ cm}^{-1}$ 付近にレッドシフトしているように見える。

Earleらの報告によると[1]、本実験での加熱温度では [Emim][TFSI]の熱分解は起こらない。また、

加熱過熱気化させた場合，気相でのイオン液体は 1:1 イオン対構造を形成していることが明らかになっている[2]。そのため，本研究で測定したマトリックス単離スペクトルは[Emim][TFSI]のみからなると考えられる。そこで，各振動バンドを帰属するために，孤立状態での[Emim][TFSI]の量子化学計算を行った。その結果，[Emim][TFSI]の最安定構造として図 2 の構造が得られた。イオン対間の近接原子間距離は $N\cdots H-C: 1.92$ ， $S=O\cdots H(Me): 2.26$ ， $S=O\cdots H(Et): 2.39$  で

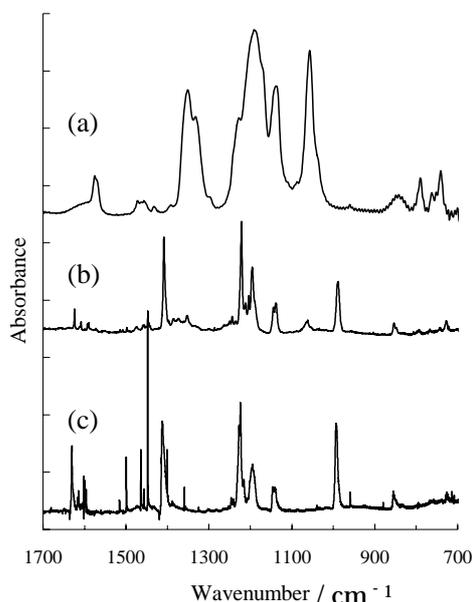


図 1 [Emim][TFSI]の IR スペクトル

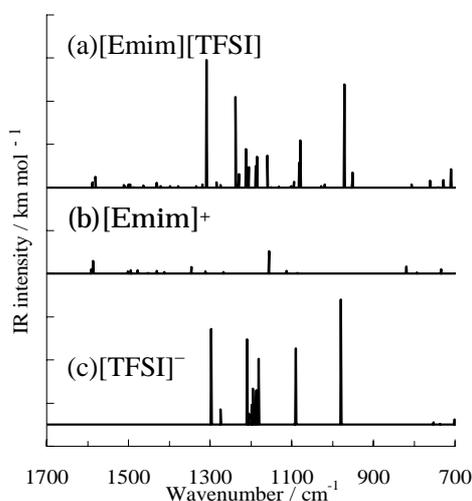


図 3 [Emim][TFSI]の計算スペクトル

あった。図 3 に[Emim][TFSI]のB3LYP/6-31G\*計算による理論スペクトル:(a)[Emim][TFSI], (b)[Emim]<sup>+</sup>, (c)[TFSI]<sup>-</sup>を示した。ここから[Emim]<sup>+</sup>の赤外線吸収強度は[TFSI]<sup>-</sup>に比べて極めて弱くことが明確であり，[Emim][TFSI]の強い吸収バンドのほとんどが[TFSI]<sup>-</sup>由来であることがわかる。図 1 (b,c)と図 3 (a)を比較すると，DFT計算による実測スペクトルの再現性は良いとは言い難い。特にSO<sub>2</sub>伸縮振動に帰属されるバンド(実測値 1409 cm<sup>-1</sup>，計算値 1308 cm<sup>-1</sup>)の波数シフトが大きい。また，990 cm<sup>-1</sup>の実測バンドは計算値 970 cm<sup>-1</sup>(S-N-S伸縮振動 + N<sup>+</sup>⋯HN面外変角振動)に帰属した。その一方，計算値 1080 cm<sup>-1</sup>のバンド(SO<sub>2</sub> + SN伸縮振動)は凝縮状態 1060 cm<sup>-1</sup>付近のバンドに対応すると思われるが，孤立状態では対応する吸収バンドは観測されなかった。

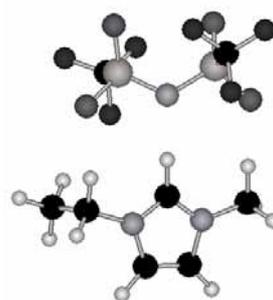


図 2 [Emim][TFSI]の最適化構造

今回，得られた[Emim][TFSI]の計算スペクトルは一般的な分子の計算をした場合に比べて，実測スペクトルの再現性が悪く，基底関数を6-31++G\*\*にした場合にも改善は見られなかった。これに関して，計算方法依存，異なるイオン対構造や幾何異性体の存在などを現在検討中である。

#### 【参考文献】

- [1] M.L.Earle et al., *Nature(London)*, **439**, 831 (2006).  
 [2] 例えば J.P.Leal et al., *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176 (2007).