

量子化学的手法によるベンズイミダゾール - TFSI 系イオン液体に関する研究  
(横浜国大院) 佐藤浩太、○横山敬一

【緒言】イオン液体は特定の有機のアニオンと無機のカチオンから成る化合物で、熱安定性、不揮発性、不燃性などの特性を持つ。そして、比較的高いイオン伝導度や電気化学的安定性を有するため、電気化学的デバイスへの利用の可能性を秘めている。イミダゾール系では耐熱性にやや問題があるので、本研究では、図1に示したイミダゾールより耐熱性が期待されるベンズイミダゾール(BIm)とビス(トリフルオロスルフォニル)アミド(TFSI)系イオン液体に着目し、プロトンが分子間を移動するGrothuss機構によるプロトン伝導機構の可能性、イオン対間の相互作用の解析を分子レベルで検討した。

【方法】量子化学計算には、近似法はHartree-Fock法、B3LYP法、基底関数は6-31G\*\*、6-31+G\*\*を用いた。まず、BIm、HTFSI、BImにプロトンが付加したHBI<sup>+</sup>、HTFSIからプロトンが脱離したTFSI<sup>-</sup>それぞれの単体についてB3LYP/6-31G\*\*レベルで構造最適化計算、振動数計算を行い、BIm - HBI<sup>+</sup>の2成分系、BIm-HBI<sup>+</sup>-TFSIの3成分系、HBI<sup>+</sup>-TFSIの2成分系の安定構造を求めた。プログラムはGaussian03を使用した。

【結果・考察】まず、Grothuss機構によるプロトン移動に対応したBIm - HBI<sup>+</sup>の2成分系の構造最適化計算をB3LYP/6-31G\*\*レベルで行った。その最安定構造を図2に示す。この構造の分子面角度は90.4°である。2N...2H-3Nがなす水素結合角は179.3°であり、ほぼ直線に位置している。表1にBIm-HBI<sup>+</sup>2成分系の原子間の結合距離とMulliken's populationを示す。表1より、相互作用をしているN-H結合はフリーのものより結合距離が長くなっており、結合強度も弱くなっている。遷移状態のエネルギーと安定構造のエネルギーの差から、BIm - HBI<sup>+</sup>の2成分系のプロトン移動の活

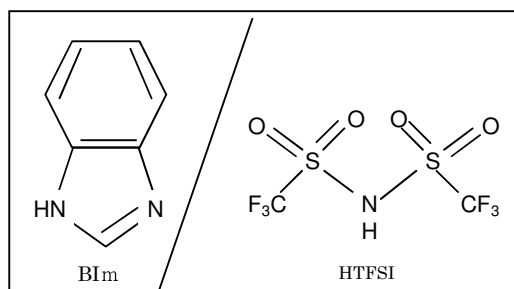


図1 BImおよびHTFSIの化学構造

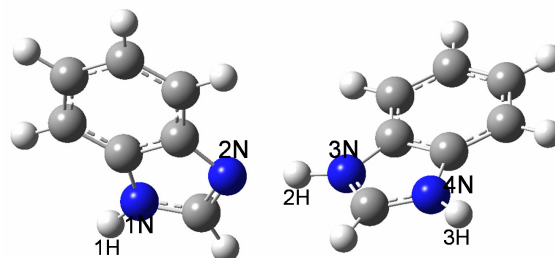


図2. BIm-HBI<sup>+</sup>2成分系の安定構造 (B3LYP/6-31G\*\*)

表1. BIm-HBI<sup>+</sup>2成分系のN,H結合距離とMulliken's population

	bond length/Å	population
1N-1H	1.01	0.7075
2N...2H	1.57	0.2581
3N-2H	1.10	0.4117
4N-3H	1.01	0.7161

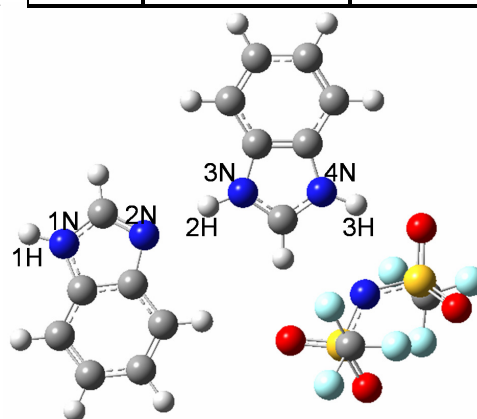


図3. BIm-HBI<sup>+</sup>-TFSI<sup>-</sup>3成分系の安定構造 (HF/6-31G\*\*)

活性化エネルギーは、4.6kcal/mol (HF/6-31G\*\*), 0.8 kcal/mol (B3LYP/6-31G\*\*) と求めた。

BIm-HBI m +2 成分系に TFSI<sup>-</sup> が共存した BIm-HBI m + -TFSI の 3 成分系を図 3 に示す。BIm-HBI m + -TFSI の 3 成分系の遷移状態とプロトン移動前のエネルギーの差からプロトン移動の活性化エネルギーは 11.6kcal/mol(HF/6-31G\*\*), 11.8kcal/mol(HF/6-31+G\*\*)と求められた。アニオンが近傍に存在すると、活性化エネルギーが高くなり、プロトン移動が起こりにくくなる。

B3LYP/6-31+G\*\* レベルで構造最適化された BIm<sup>+</sup>-TFSI<sup>-</sup> 2 成分系のイオンペアの安定構造は幾つか存在したが、そのうちのひとつを図 4 に示す。

相互作用エネルギー  $\Delta E$  を系全体のエネルギーと系を構成する単体のエネルギーの和との差と定義すると、B3LYP/6-31+G\*\* レベルで得られたカチオン、アニオン、イオンペアのエネルギーから、この系の相互作用エネルギー  $\Delta E = -85.02$  (kcal mol<sup>-1</sup>) となった。

また、表 2 の結合長から、イオン間には幾つかの水素結合が存在することが示唆される。また、カチオンの N 原子と H 原子とアニオンの N 原子が成す結合角  $\angle N-2H-5N = 173.3^\circ$  であった。

【結言】 HF/6-31G\*\*により求められた各系の相互作用エネルギーを表 3 に示す。各系の相互作用エネルギーを比較すると、アニオンを考慮すると負に大きくなっている。このことから、アニオンが系を安定化していると言える。

また、BIm - HBI m + の 2 成分系のプロトン移動

の活性化エネルギーと BIm-HBI m + -TFSI の 3 成分系の活性化エネルギーを比較してもアニオン

を考慮するとプロトン移動が起こりにくくなる。Im-HTFSI 系イオン液体においては、Im - HIm<sup>+</sup> の 2 成分系のプロトン移動の活性化エネルギーと Im-HIm<sup>+</sup>-TFSI の 3 成分系の活性化エネルギーは HF/6-31G\*\* レベルでそれぞれ 3.9 (kcal mol<sup>-1</sup>)、10.8 (kcal mol<sup>-1</sup>) である。これらと比較すると、活性化エネルギーが 2 成分系では 0.7 (kcal mol<sup>-1</sup>)、3 成分系では 0.8 (kcal mol<sup>-1</sup>) 高くなった。Im に置換基がつくことによりかさ高くなり、プロトン移動の活性化エネルギーは、ある程度大きくなるが、大きくは変わらない。

表 1. BIm-HBI m + -TFSI<sup>-</sup> 3 成分系の N,H 結合距離と Mulliken's population

	bond length/ Å	population
1N-1H	0.99	0.7303
2N...2H	1.92	0.1173
3N-2H	1.02	0.5938
4N-3H	1.01	0.6251

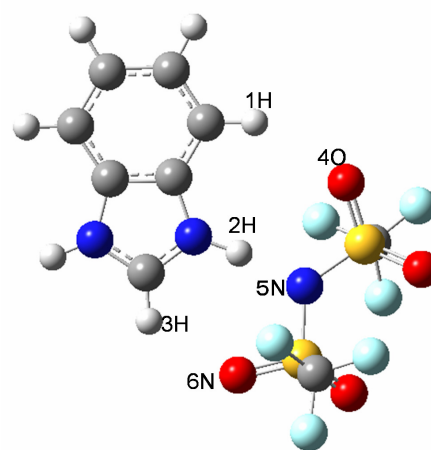


図 4. HBI m + -TFSI<sup>-</sup> 2 成分モデルの安定構造 (B3LYP/6-31+G\*\*)

表 2. HBI m + -TFSI<sup>-</sup> 2 成分系のアニオンとカチオン間の結合距離

bond	bond length/ Å
1H...4O	2.423
2H...4O	2.839
2H...5N	1.624
2H...6O	2.702
3H...6O	2.299

表 3. 各系の相互作用エネルギーと活性化エネルギー (HF/6-31G\*\*)

	$\Delta E$ /kcal mol <sup>-1</sup>	活性化エネルギー/kcal mol <sup>-1</sup>
BIm-HBI m +	-22.6	4.6
BIm-HBI m + -TFSI <sup>-</sup>	-99.6	11.6
HBI m + -TFSI <sup>-</sup>	-85.0	—