

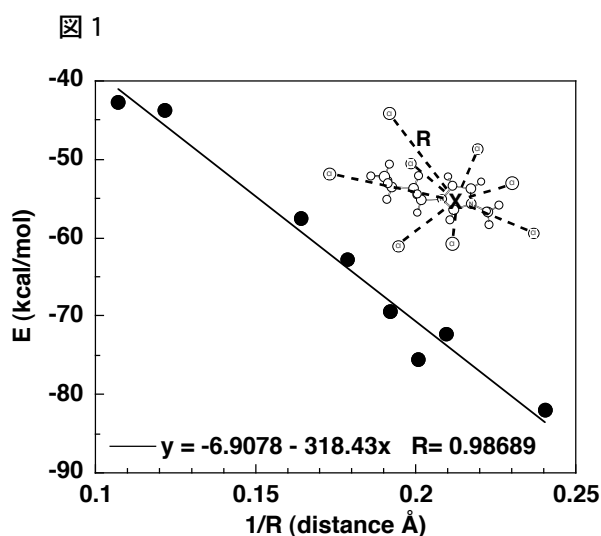
イミダゾリウム、アルキルアンモニウムとアニオンのイオン間相互作用： ab initio 分子軌道法による相互作用の方向依存性の解析

(産総研・計算科学) ○都築誠二、三上益弘

【序】 イオン液体は低い蒸気圧、難燃性、電気伝導性などの特徴から、反応溶媒、電解質などへの応用が期待されている。また、イオンの種類により液体物性を変化できることもイオン液体の特徴である。イオン液体の構造や物性はイオン間の相互作用が支配しており、イオン間の相互作用の解明はイオン液体の設計にとって重要な課題である。イミダゾリウムカチオンの2位の水素は結晶中や液体中でアニオンと接触していることが多く、水素原子とアニオンの間に水素結合が生成しているといわれている。しかし、この相互作用の性質は良く分かっていない。そこで、ab initio 分子軌道法でイミダゾリウムカチオンとアニオンの間の相互作用エネルギーを計算し、相互作用の強さや方向依存性を通常の水素結合と比較した。その結果、イミダゾリウムカチオンとアニオンの相互作用の性質は通常の水素結合とは全く異なることが分かった。また、アルキルアンモニウムとアニオンの相互作用についても解析を行ったので、これらの結果について報告する。

【方法】 相互作用エネルギーの計算には Gaussian 03 プログラムを使った。基底関数重ね合わせ誤差 (BSSE) は counterpoise 法で補正した。相互作用エネルギーは MP2/6-311G** レベルで計算した。

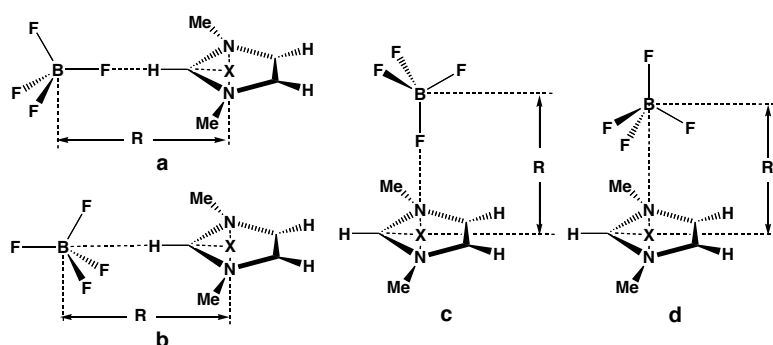
【結果】 図1のように 1-butyl-3-methylimidazoliumchloride ([bmim]Cl) の結晶ではイミダゾリウムカチオンは8個の Cl アニオンと接触している。結晶構造を使い、それぞれの Cl アニオンとイミダゾリウムカチオンの 1:1 コンプレックスの相互作用エネルギー計算した。最も相互作用が大きかったのは2位の水素と接触している Cl アニオンであり、相互作用エネルギーは -82.0 kcal/mol と計算された。[1] 中性分子の水素結合の相互作用エネルギー (約 -5 kcal/mol) と比べると極めて強い相互作用であることが分かる。また、Cl アニオンとカチオン (2つの窒素原子の中心 **X**) の距離と相互作用エネルギーの関係を調べたところ、図1のように相互作用エネルギーの大きさは距離の逆数にほぼ比例した。これは Cl アニオンとイミダゾリウムカチオンの間の引力の大部分がイオン間の静電力であることが原因である。[2] 中性分子の水素結合は強い方向依存性を持つことが特徴だが、図1の比例関係はイミダゾリウムカチオンとアニオンの相互作用の方向依存性が小さいことを示している。Br, BF_4 , PF_6 アニオンについて



でもイミダゾリウムカチオンとの相互作用の解析を行ったが、いずれの場合も相互作用エネルギーの大きさは距離の逆数にはほぼ比例した。

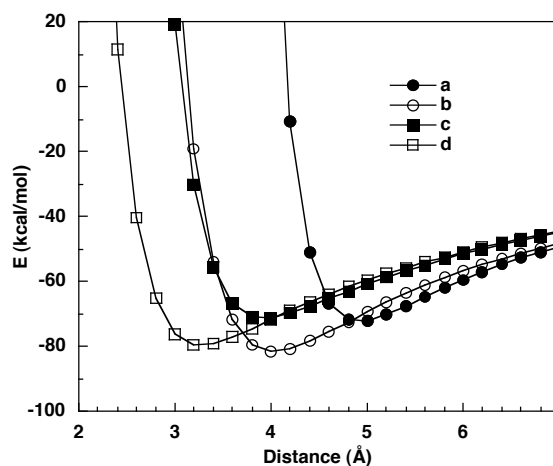
また、図2の配置の1,3-dimethylimidazoliumtetrafluoroborate ([dmim][BF₄])の

図2



相互作用エネルギーポテンシャルを計算したところ、図3のように2位のC-H結合とBF₄のF原子が直線にならぶ配置aよりもC-F結合が逆を向いた配置bの方が安定であった。[1]水素結合であればC-H...Fが直線となる配置aが安定になるはずなので、この結果もイミダゾリウムカチオンとアニオンの相互作用は通常の水素結合とは異なることを示している。配置bがaよりも安定なのは、立体反発が小さく、ポテンシャルミナマムでの分子間距離が小さくなり、静電力による安定化に有利なことが原因である。

図3

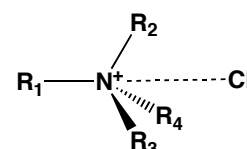


相互作用エネルギーの大きさはイミダゾリウムカチオンとアニオンの距離でほぼ決まるが配置aとcを比べると、同じ距離ではイミダゾリウムの面内からアニオンが近づくaの方がcよりも若干安定になっており、相互作用は弱い異方性を持っている。これはイミダゾリウムの正電荷の分布が異方性を持ち、イミダゾリウム環の周辺部に正電荷が多く分布することを示している。同様の分布は中性のベンゼンでも見られる。相互作用の異方性は遠距離では小さくなる。

[bmim]Clの結晶中ではClはイミダゾリウム面内で2位のC-Hに接触しているが、[bmim]Iの結晶ではIはイミダゾリウム環の上に位置する。Clアニオンが2位のC-Hと接触する配置を好むのは静電相互作用の異方性が原因と思われる。一方、大きなIアニオンの場合には異方性が小さくなるために、イミダゾリウム環上にIが位置するのだと思われる。[3]さらに大きなBF₄、PF₆アニオンの場合にはイミダゾリウムとのイオン対の安定構造ではアニオンは環の上に位置する。[2]

アルキルアンモニウムとClアニオンの相互作用の解析からは、アニオンがアルキル鎖との反発を避けて、アンモニウムの窒素原子に近づく図4のような配置が安定になっていた。この結果も静電力が安定構造を主に決めていることを示している。

図4



【文献】

[1] S. Tsuzuki, H. Tokuda and M. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 4780.

[2] S. Tsuzuki, H. Tokuda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 16474.

[3] S. Tsuzuki, R. Katoh and M. Mikami, *Mol. Phys.*, *in press*.