

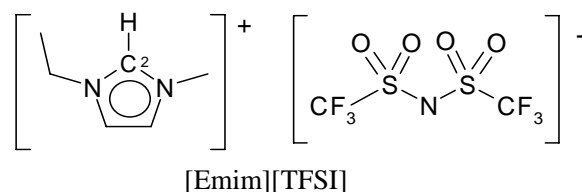
2D03

マトリックス単離法を用いたイオン液体の構造研究

(東工大 理工) 赤井伸行, Parazs David, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体はアニオン種とカチオン種のみからなる室温付近でも液体の塩であり、難燃性、特異な溶解性、高粘性といった性質を持つことが知られている。このような一般的な溶媒とは違った物性を理解するために多くの物理化学的研究が現在進められている。特に、イオン液体の局所構造に着目した分光研究が凝縮相や界面について精力的になされている。その一方で、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構造は理論研究のみで実験サイドからのデータ提供は行われずにいた。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蒸留が可能であると報告されて以来[1]、気化機構やイオン液体クラスターの構造に関する研究が急速に展開しつつある[2]。最近、我々は低温希ガスマトリックス単離法を用いて、孤立状態のイオン液体の振動スペクトルの測定に初めて成功した[3]。本討論会では、イオン液体の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、量子化学計算を併用して、加熱気化させたときのイオン液体の構造について議論を行う。

【実験方法】イオン液体には 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: [Emim][TFSI]および、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日かけて不純物を除去した。精製したイオン液体はそのまま約 170 °C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 6 Kに冷却したCsI基板上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、孤立状態と凝縮状態を比較するために、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*およびMP2/6-31G*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**も併せて用いた。

【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、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)に示す。[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 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 cm^{-1} 付近に観測されたバンドは孤立状態では 1400 cm^{-1} 付近にブルーシフトし、 1060 cm^{-1} 付近のバンドは 990 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(250 °C以下)では [Emim][TFSI]の熱分解は起こらない。また、気相でのイオン液体はアニオンとカチオンが 1:1 イオン対構造を形成しているこ

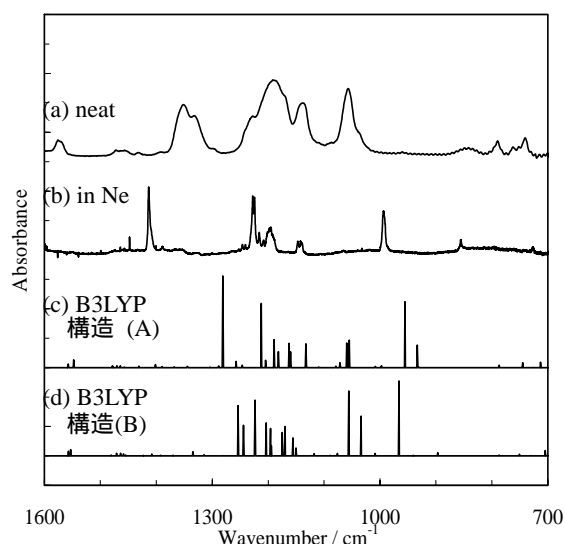
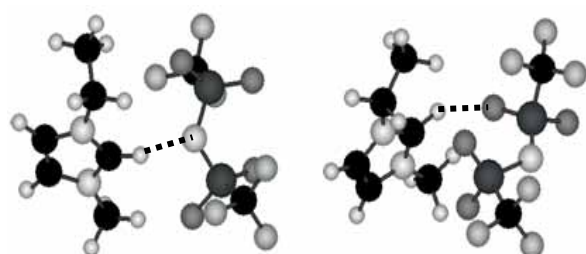


図1 [Emim][TFSI]のIRスペクトル



(A) C-H...N 相互作用 (B) C-H...O 相互作用

図2 [Emim][TFSI]の最安定構造

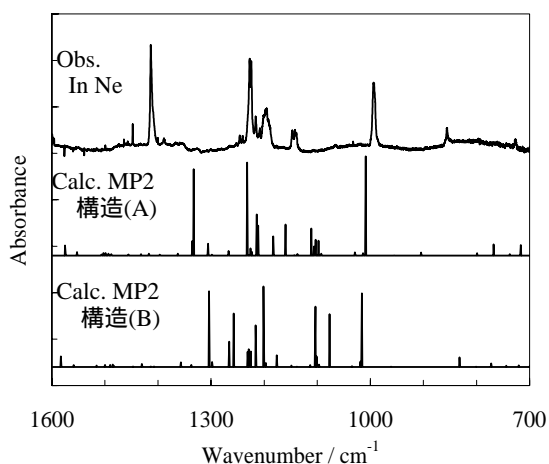


図3 [Emim][TFSI]のIRスペクトル

【参考文献】

- [1] M.L.Earle, J.M.S.S.Esperanca, M.A.Gilea, J.N.C.Lopes, L.P.N.Rebelo, K.R.Seddon, J.A.Widegren, *Nature(London)*, **439**, 831 (2006). [2] 例えば J.P.Leal, J.M.S.S.Esperanca, M.E.M.Piedade, J.N.C.Lopes, L.P.N.Rebelo, K.R.Seddon, *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176 (2007). [3] N.Akai, A.Kawai, K.Shibuya, *Chem.Lett.* **37**, 256 (2008).[4] 例えば S. Tsuzuki, H.Tokuda, K.Hayamizu, M.Watanabe *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16474 (2005).

とが明らかになっている[2]。そのため、今回測定したマトリックス単離スペクトルは主に [Emim]:[TFSI] = 1:1 イオン対構造のみからなると考え、[Emim][TFSI]の量子化学計算を行った。また、(b)のスペクトルは測定後室温までゆっくり加熱することで(a)に一致するスペクトル形状に変化したことから、熱分解は起きていないと判断した。

これまでに報告されている理論計算の結果と同様に[4]、[Emim][TFSI]の最安定構造の候補として図2に示した2つの構造が得られた。(A)はカチオンのC(2)-HとアニオンのNが接近した構造であり、(B)はC(2)-HとO=Sが接近している。B3LYP/6-31G*による最適化構造(A)、(B)についての計算スペクトルを図1の(c)、(d)にそれぞれ示した。一般に、DFT計算はマトリックス単離スペクトルを良い精度で再現できるが、どちらの構造でも[Emim][TFSI]のスペクトルを再現することはできなかった。特に1400 cm⁻¹付近に観測されているSO₂伸縮振動に帰属されるバンドを再現できていない。B3LYPでは基底関数を大きくしてみても実測スペクトルを再現できなかったが、MP2を用いて(A)の構造について振動数計算を行ったところ1400 cm⁻¹付近のバンドを除いて実測スペクトルを再現する結果が得られた。すなわち、気相における[Emim][TFSI]は(A)のイオン対構造を形成していると考えられる。図3に実測スペクトルとMP2/6-31G*による計算スペクトルを示した。

当日は温度依存(試料加熱温度およびマトリックス基板温度)の結果についても報告する。