

気相イオン液体[Bmim][TFSI]の紫外吸収スペクトル  
(東工大院理工) ○小倉隆宏、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、カチオン、アニオンのみからなる不揮発性、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の有機塩である。液相のイオン液体については様々な分光研究が既になされてきた。一方、気相のイオン液体についての研究は、低い蒸気圧のため情報量は極めて少なく精度も悪かった。しかし、2006年に [TFSI]<sup>-</sup> (TFSI: Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) をアニオンとするイオン液体の真空蒸留に成功した報告が Earle らによってなされ注目された[1]。これに関連し、マトリックスによるイオン対の研究 [2] や蒸気を対象としたイオン液体クラスターの研究 [3] などが始まっている。また、イオン液体の蒸気圧を Knudsen method により測定した報告もある[4]。本研究では、[Bmim][TFSI] ( [Bmim]<sup>+</sup>: 1-Butyl-3-methylimidazolium, 図 1) を対象イオン液体とし、気化したイオン液体蒸気の紫外吸収スペクトルを測定することで分光学的な知見を得ることを目的とした。低い蒸気圧の分子が対象であるため、200°C以上の高温で紫外域の分光測定ができるセルを製作し、気化したイオン液体蒸気の紫外吸収スペクトル測定に初めて成功した。また、液相イオン液体の紫外吸収スペクトルとの比較からスペクトルの帰属を行い、吸光度をもとにイオン液体の蒸気圧曲線と蒸発熱を得た。

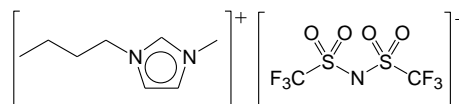


図 1 [Bmim][TFSI]

【実験方法】製作した装置の概略図を図 2 に示す。イオン液体[Bmim][TFSI]は、光路長 8cm の石英セルに真空下(<0.001Torr)で封入した。高温用のセルホルダーを製作し、紫外可視分光光度計にセットした。測定セルの光透過面へのイオン液体の付着を避けるために、光透過面付近をヒーターで局所加熱し、サンプル温度より高温とした。セルの末端部の液だめにイオン液体が凝縮するように設計した。室温から 200°Cまでの範囲で温度を変化させ、[Bmim][TFSI]の揮発性化学種の吸収スペクトルを紫外光領域で測定した。比較のために、液相[Bmim][TFSI]のスペクトルを光路長<0.1mm のセルを用いて紫外光領域で測定した。[Bmim][TFSI]が熱分解していないことは、200°C、2hr 加熱した [Bmim][TFSI]の IR スペクトル、ラマンスペクトル、および NMR スペクトルを測定することで確認した。

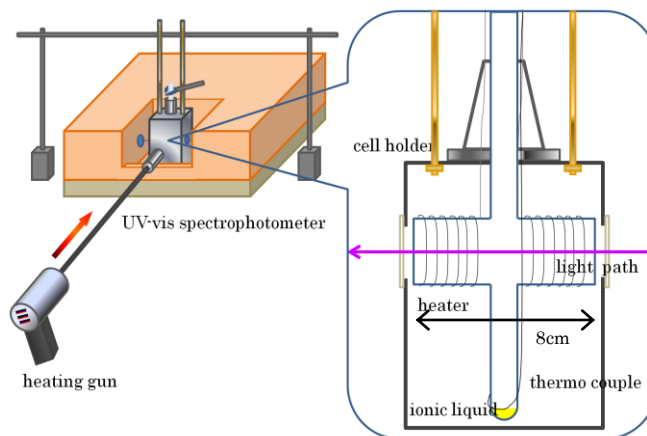


図 2 装置概略図

【結果と考察】様々な温度で測定した[Bmim][TFSI]の揮発性化学種の吸収スペクトルを図 3 に示す。昇温するほど  $\lambda < 240\text{nm}$  領域の吸光度が増大し、180°C以上では、212.5nm をピークとするブロードな吸収帯が明確に現れた。測定の前後で光透過面にイオン液体が付着していないこと、明確な紫外光吸収帯が現れたこと、サンプルの熱分解はこの温度範囲では起こらないことから、測定されたスペクトルはイオン液体の気化分子によるものと結論した。

図4は[Bmim][TFSI]液体の吸収スペクトルである。吸収帯の立ち上がり波長は240nm、ピーク波長は210.1nmであった。液相での研究によれば、この吸収帯のモル吸光係数は $5000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度であり、イミダゾリウム環の $\pi-\pi^*$ 遷移と帰属されている[5]。今回観測された気相の吸収スペクトルは、液相のものと極めて似ている。したがって、気相のスペクトルは、気化した[Bmim][TFSI]イオン対の[Bmim]<sup>+</sup>部位の $\pi-\pi^*$ 遷移と考えられる。

図5は、蒸気圧曲線の対数プロットである。実験により得られた吸光度と Lambert-Beer の式から分子数密度を見積もり、理想気体の状態方程式から蒸気圧を算出した。蒸気圧の温度依存性データを

Clausius-Clapeyron の近似式

$$\ln \frac{p}{p^*} = -\frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

でフィッティングすることで蒸発熱  $\Delta H=90\text{ kJ/mol}$  を得た。ここで、標準圧力  $p^*=0.08\text{ Torr}$ 、標準温度  $T^*=443\text{ K}$  を用いた。得られた蒸発熱の値はアセトン (29.0 kJ/mol, 大気圧下)、ベンゼン(31.7 kJ/mol, 減圧下: 94 Torr)などの有機溶媒と比較すると、非常に大きな値である。また、水素結合ネットワークの大きい水(43.99 kJ/mol, 減圧下: 23.75 Torr)と比較しても2倍程度の大きさである。以上から、 $\Delta H=90\text{ kJ/mol}$  は[Bmim][TFSI]の蒸発熱として妥当と考えられる。また、イオン液体の中では蒸気圧をもつと言われる[Bmim][TFSI]でさえ水の2倍という大きな蒸発熱をもつことから、他のイオン液体のほとんどは、さらに大きな蒸発熱をもつと推測される。

今回、気化したイオン液体蒸気の吸収スペクトルの測定に初めて成功したが、振動準位、回転準位などの詳細な情報は得られていない。しかし、170°C以上において10 mTorr から100 mTorr オーダーの蒸気圧を持つことがわかったため、分光計測が十分可能であると考えられる。今後は、より高感度な分光法を用いて、イオン対の励起状態の詳細な情報などを得ようと考えている。

#### 【文献】

- [1] M.L.Earle *et al.*, *Nature*, **439**, 831 (2006).
- [2] N. Akai *et al.*, *Chem. Lett.*, **37**, 256 (2008).
- [3] J. P. Leal *et al.*, *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176 (2007).
- [4] D. H. Zaitsau *et al.*, *J.Phys. Chem. A*, **110**, 7303 (2006).
- [5] R. Katoh, *Chem.Lett.*, **36**, 1256 (2007).

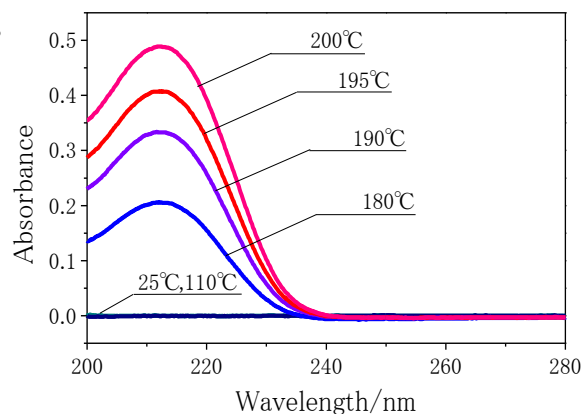


図3 気相[Bmim][TFSI]の吸収スペクトル

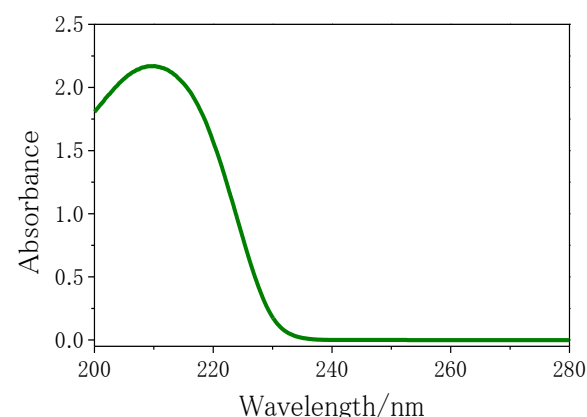


図4 液相[Bmim][TFSI]の吸収スペクトル

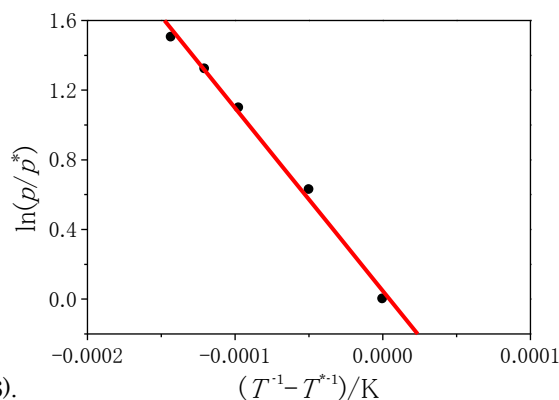


図5 蒸気圧曲線の対数プロット