

イオン液体アニオン種のラマン分光

(東工大院・理工) ○藤田 昌宏、赤井 伸行、河合 明雄、渋谷 一彦

【序】イオン液体はアニオンとカチオンのみからなる常温付近で液体の有機塩である。イオン液体の分子間相互作用はクーロン引力の寄与が大きく、従来の液体と異なった溶質溶媒間の相互作用を形成すると考えられる。例えば、イオン液体中では液晶の様な局所構造が観察されており^{1,2)}、均一系である従来の液体と構造が大きく異なっている。本研究では、同一アニオン構造を持つイオン液体 BmimTFSI (Bmim=1-butyl-3-methylimidazolium, TFSI=bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) とHTFSIとLiTFSIのラマンスペクトルから、イオン液体中のカチオンとアニオン間の構造や相互作用に関する知見を得ることを目的とした。特に分子振動の対称性に依存する偏光特性を持つ振動に注目して、イオン液体と水溶液における相互作用の違いを探った。

【実験】顕微ラマン分光装置(Tokyo Instruments, Nanofinder 30)を用いて、HTFSI、LiTFSI、BmimTFSIの532nm励起でラマンスペクトルを測定した。HTFSIとLiTFSIは水溶液で、BmimTFSIは純系で測定した。また、Gaussian03を用いて振動数およびラマン強度をB3LYP法で計算した。基底関数には、TFSIアニオンとHTFSIでは6-311++G(3df, 3pf)を用いた。さらに、BmimTFSIの解析には、アルキル鎖の短いEmimTFSI (Emim=1-ethyl-3-methylimidazolium)をモデル系として採用し、基底関数には6-31G(d)を用いた。

【結果と考察】Fig. 1にHTFSI(上段)とLiTFSI(中段)の水溶液のラマンスペクトルを示した。上段には、HTFSIの振動数計算結果も合わせて示し、下段にTFSIアニオンの振動数計算の結果を示した。入射光に平行なラマン散乱を測定した結果を緑色の破線で示し、入射光に垂直なラマン散乱を赤色の実線で示した。HTFSIの振動数計算では、 1457cm^{-1} に水素の振り子振動(Fig. 2)に対応する振動モードが存在する(上段)。しかし、HTFSI水溶液とLiTFSI水溶液の実測のスペクトルには対応するバンドが現れていない。それに対して、HTFSI水溶液とLiTFSI水溶液はTFSIアニオンの振動数計算の結果と一致しており、水溶液中ではイオンに電離していることが分かった。

垂直成分の強度を平行成分の強度で割った偏光解消度は0.75以下になるが、 1330cm^{-1} 付近ではHTFSI水溶液とLiTFSI水溶液の垂

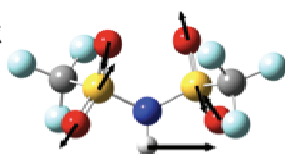
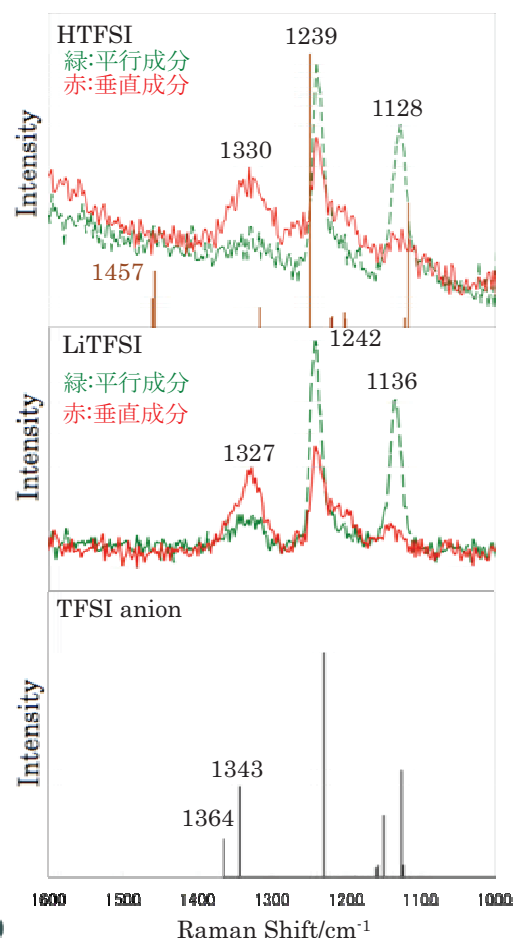
Fig.2 1457cm^{-1} の振動

Fig.1 HTFSI 水溶液(a)と LiTFSI 水溶液(b)のラマンスペクトルおよび HTFSI(a)と TFSI アニオン(c)の振動数計算の結果

直成分の強度は平行成分よりも強く、偏光異常のモードを観察できる。TFSIアニオンの振動数計算では、 1350cm^{-1} 付近に対応する2つのS=0伸縮振動(Fig. 3、Fig. 4)に帰属できるバンドが存在する。このバンドの計算強度は強く、実測の平行成分の強度とは異なっている。これらの強度異常は分極しているS=0部分が、溶媒と強く相互作用し、TFSIアニオンの振動モードと実際の水溶液中でのTFSIアニオンの振動モードが異なり、それがラマン強度に影響を与えたと考えられる。

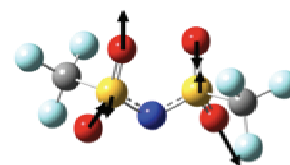


Fig.3 1343cm^{-1} のSO伸縮振動

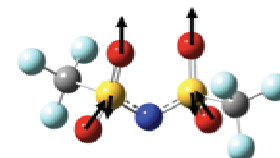


Fig.4 1364cm^{-1} のSO伸縮振動

水溶液系で見られた偏光異常は、Fig. 5に示すBmimTFSIのラマンスペクトル(平行成分:赤実線、垂直成分:緑破線)にも見られた。実測の 1332cm^{-1} と

1445cm^{-1} のバンドは、垂直成分のラマン強度の方が平行成分のラマン散乱強度よりも強く

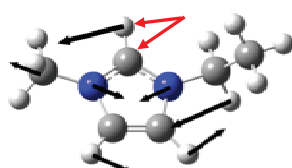


Fig.6 1358cm^{-1} の振動

計算から 1332cm^{-1} (実測)は

1358cm^{-1} (計算)のイミダゾリウム環の伸縮振動

(Fig. 6)に帰属した。また、 1445cm^{-1} もアルキル鎖

とイミダゾリウム環の振動に帰属した。Fig. 6に赤矢印で示したイミダゾリウム環のC原子とH原子は、最も正に分極している。そのため、カチオンアニオン間の相互作用によってEmimTFSIの振動数計算で求めたイミダゾリウム環の振動とは異なったため偏光特性が現れたと考えられる。

測定した領域で最も強い強度を持つ 740cm^{-1} 付近のラマンスペクトルをFig. 7に示した。

BmimTFSIと水溶液系を比較すると、BmimTFSIの垂直成分の強度は、水溶液よりも強い。このバンド

はFig. 8のN原子の振動に帰属できる。N原子は最も負に分極しており、イオン液体中と水溶液中の明確な違いが現れていると考えられる。つまり、偏光解消は振動の対称性に依存するため、BmimTFSIの垂直成分が水溶液系に比べて大きくなったのは、TFSIアニオンのN原子を中心にしたアニオン

とカチオンの相互作用によって、水溶液系とは振動モードが異なったためと考えられる。当日は、低振動モードの挙動についても報告する予定である。

【参考文献】

- 1) H. Hamaguchi, R. Ozawa, Adv. Chem. Phys. **131**, 85 (2005).
- 2) N. Akai, D. Parazs, A. Kawai, K. Shibuya, J. Phys. Chem. B, **113**, 4756 (2009)

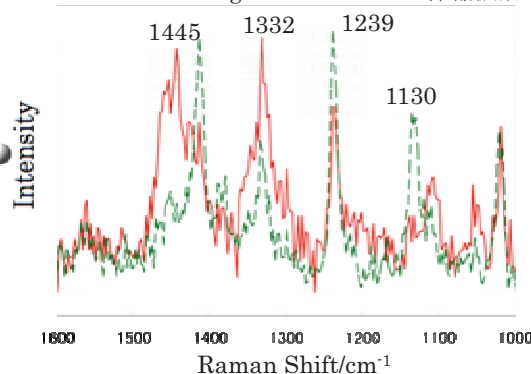


Fig.5 BmimTFSIのラマンスペクトル

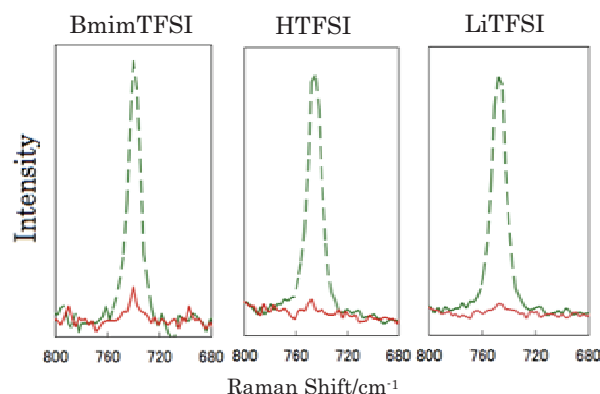


Fig.7 740cm^{-1} 付近のラマンスペクトル。
BmimTFSI(左)、HTFSI(真ん中)、LiTFSI(右)
の偏光解消の比較

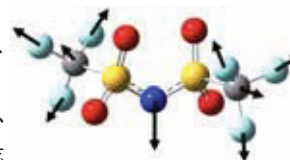


Fig.8 740cm^{-1} の振動