

## 4P006

### イオン液体蒸気の電子スペクトル測定 -イミダゾリウム系及びピリジニウム系- (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情報は極めて少なかった。しかし、2005年に Rebelo らがイオン液体の沸点及び蒸気圧を測定した報告[1]、2006年に Earle らが[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[2]をしたことで注目された。これに関連し、マトリックス単離法によるイオン対構造の研究 [3]や蒸気を対象としたイオン液体クラスターの研究 [4]などが始まった。また、イオン液体の蒸気圧を Knudsen 法により測定した例も報告された [5]。

本研究では、比較的気化されやすいと考えられている TFSI 塩を対象とし、イミダゾリウム系として [Bmim][TFSI]、ピリジニウム系として [Empy][TFSI] を試料に用いた(図 1)。これらのイオン液体を温度コントロールしながら気化し、イオン液体蒸気の紫外吸収スペクトルを測定し、分光学的な基礎知見を得る実験を開始した。

【実験方法】光路長 8cm の石英セルに真空下で [Bmim][TFSI] (<0.001Torr) を封入し、室温でのスペクトル測定を行った。高温測定用に図 2 に示すセル及びセルホルダーを製作し、紫外可視分光光度計にセットし、170°C 以下の範囲で温度を変化させ、気相 [Bmim][TFSI] の紫外吸収スペクトルを測定した。比較のために、液相 [Bmim][TFSI] の紫外吸収スペクトルも数  $\mu\text{m}$  の光路長で測定した。200°C、2hr 加熱した前後の気相 [Bmim][TFSI] の IR スペクトル、ラマンスペクトル、および NMR スペクトル測定から [Bmim][TFSI] が熱分解していないことを確認した。

【結果と考察】様々な温度で測定した気相 [Bmim][TFSI] の吸収スペクトルを図 3 に示す。昇温するに従い  $\lambda < 240\text{nm}$  領域の吸光度が増大し、145°C 以上では、212nm 付近をピークとするブロードな吸収帯が明確に現れた。吸光度が温度変化に対応して明確に変化する紫外吸収スペクトルであること、サンプルはこの温度範囲では熱分解しないことから、測定されたスペクトルは気相イオン液体によるものと結論した。液層の吸収スペクトルは、吸収帯の立ち上がり波長 240nm、ピーク波長 210.1nm であった。液相での研究[6]によれば、この吸収帯のモル吸光係数は 5

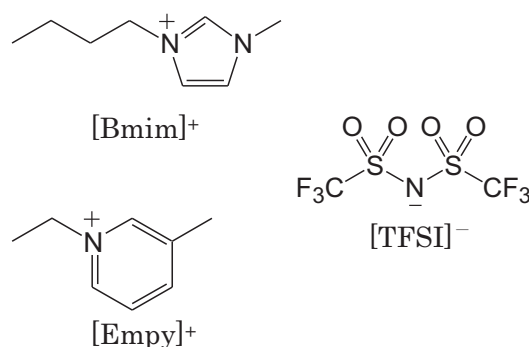


図 1 試料イオン液体の各イオンの構造式

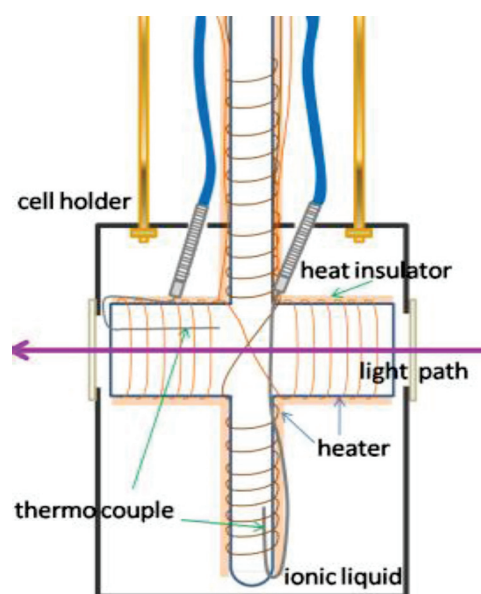


図 2 作製した高温測定用セル

$\times 10^3 \text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$  程度である。振動子強度の大きさ及び量子化学計算の結果からイミダゾリウム環の  $\pi - \pi^*$  ( $S_1 \leftarrow S_0$ ) 遷移による吸収帯と帰属した。今回測定された気相の吸収スペクトルは、液相のものと極似しており、[Bmim]カチオン部位の  $\pi - \pi^*$  遷移と考えられる。気相イオン液体は、液体状態での凝縮形態と異なり、一対の[Bmim]カチオンと[TFSI]アニオンとして存在するものと考えられるが、気相と液相でスペクトルの形状に変化が見られなかった点は興味深い。

図 4 は、蒸気圧曲線の対数プロットである。蒸気圧は本実験により得られた吸光度を Lambert-Beer 式と液相で決定された光吸収係数を用いて分子数密度を見積もり、これを理想気体の状態方程式に代入することで算出した。蒸気圧の温度依存性データを Clausius-Clapeyron の近似式

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

でフィッティングし、蒸発熱  $\Delta_{vap}H = 137 \text{ kJ/mol}$  を得た。ここで標準圧力  $p^* = 0.031 \text{ Torr}$ 、標準温度  $T^* = 423 \text{ K}$  を用いた。この蒸発熱の値は Zaitsau らによる値[5]ともよく一致している。得られた蒸発熱の値はアセトン(  $29.0 \text{ kJ/mol}$ , 大気圧下 ), ベンゼン(  $31.7 \text{ kJ/mol}$ , 減圧下:  $94 \text{ Torr}$  )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(  $43.99 \text{ kJ/mol}$ , 減圧下:  $23.75 \text{ Torr}$  )と比較しても 3 倍程度の大きさである。イオン液体の中では比較的大きな蒸気圧をもつと考えられている[Bmim][TFSI]でさえ水の 3 倍という大きな蒸発熱をもつことから、他のイオン液体は、さらに大きな蒸発熱をもつと推測される。

本研究で用いた TFSI 塩は、 $170^\circ\text{C}$  以上において  $10 \text{ mTorr}$  から  $100 \text{ mTorr}$  オーダーの蒸気圧を持つことがわかったため、蒸気についての様々な分光計測が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る計画である。[Empy][TFSI]を試料に用いた成果についても合わせて発表する。

#### 【文献】

- [1] L. P. N. Rebelo *et al.*, *J.Phys.Chem.B*, **109**, 6040-6043 (2005).
- [2] M. L. Earle *et al.*, *Nature*, **439**, 831-834 (2006).
- [3] N. Akai *et al.*, *J.Phys. Chem. B*, **113**, 4756 -4762(2009).
- [4] J. P. Leal *et al.*, *J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176-6182 (2007).
- [5] D. H. Zaitsau *et al.*, *J.Phys. Chem. A*, **110**, 7303-7306 (2006).
- [6] R. Katoh, *Chem.Lett.*, **36**, 1256-1257 (2007).

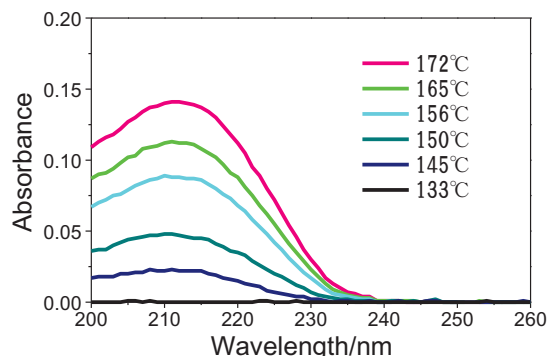


図 3 気相[Bmim][TFSI]の吸収スペクトル

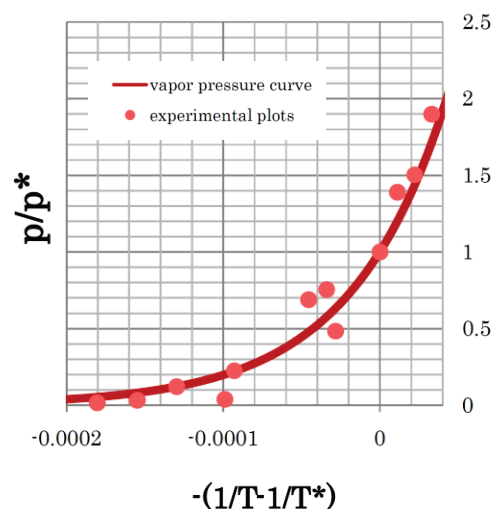


図 4 [Bmim][TFSI]の蒸気圧曲線  
 $p^* = 0.031 \text{ Torr}$ ,  $T^* = 423 \text{ K}$