

1P010

イミダゾリウム系イオン液体蒸気の紫外域レーザー吸収スペクトル
(東工大 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り極めて揮発しにくい、高粘度、難燃性などの性質をもつ常温付近で液体の塩である。イオン液体の液相における物性等に注目が集まり精力的に研究されて 20 年近く経つ一方、気相に関する研究は比較的歴史が浅い。気相の研究が活発に行われるようになったのは、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 Tf_2N^- (Tf_2N^- : Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) 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]をして以来のことである。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]。

昨年の討論会では気相イオン液体の紫外吸収スペクトルを得る目的で、ガスセル中の実験について報告した。本研究では、直接的にイオン液体蒸気の吸収を測定するため、壁面のないセルと高感度レーザー吸収分光法である Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS) を用いて測定を行った。測定対象としてはガスセルの実験と同様比較的気化しやすいと考えられている BmimTf_2N を選んだ。また、ガスセル中において温度コントロールしながらイオン液体を気化し、イオン液体蒸気の紫外吸収スペクトルを測定した。この吸光度から蒸気圧を求め、蒸発熱の決定も行った。これらを併せて報告する。

【実験方法】XeCl エキシマーレーザー励起色素レーザー及びその SHG より 230~240nm の紫外光を発生させた。二枚の高反射率ミラー ($R < 99.93\%$) で構成された光学キャビティ内に、 BmimTf_2N を入れた両端に壁のない円筒状セルを導入し(図 2)、サンプルを 170°C に加熱して気化させながらリングダウン信号の測定を行った。ガスセルでの実験では、光路長 8cm の石英セル(図 3)に真空下 ($< 1\text{mTorr}$) で BmimTf_2N を封入し、紫外可視分光光度計にセットした。170°C 以下の範囲で温度を変化させて、200~300nm の範囲で気相 BmimTf_2N の紫外吸収スペクトルを測定した。気相と液相の比較のために、数 μm の厚さの液相 BmimTf_2N を調整し、これを加熱することで、各温度における紫外吸収スペクトルを測定した。また、ピリジニウム系イオン液体 EmpyTf_2N についても同様の実験を行った。

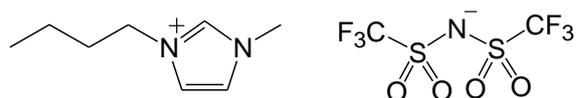


図 1 BmimTf_2N の構造式

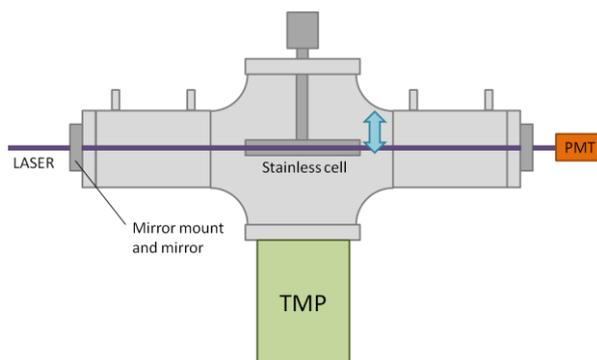


図 2 CRDS 用チャンバーとセル

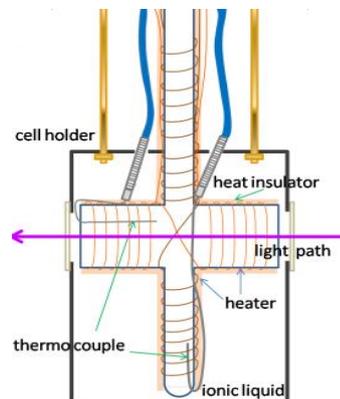


図 3 イオン液体蒸気計測用セル及びセルホルダー

【結果と考察】 図 4 に様々な温度で測定した気相 BmimTf₂N の吸収スペクトルを示した。156°C に関しては、ほぼ同温度の液相におけるスペクトルも示した。210nm をピークとしたバンドが得られ、溶液で決定された振動子強度の大きさ及び量子化学計算の結果から、このバンドをイミダゾリウム環の π - π^* 遷移と帰属した。 $\lambda < 240\text{nm}$ 領域の吸光度は高温になるほど大きくなっている。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、の 2 点から測定されたスペクトルはイオン液体蒸気によるものと結論した。吸光度の温度依存性から得られた蒸発熱 $\Delta_{\text{vap}}H = 137 \text{ kJ mol}^{-1}$ が、他の方法で決定された報告値とほぼ一致し、今回の帰属が正しいことを裏付けている。しかし、気相のスペクトルは壁面にトラップされたイオン液体の吸収を差し引くことで得られているため、より直接的に気相の吸収スペクトルであることを支持する実験が必要である。そこで光透過面に窓材のないセル(図 2)を用意し、吸収分光を試みた。CRDS

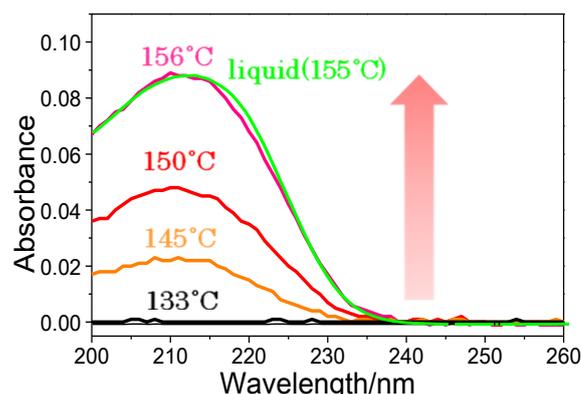


図 4 BmimTf₂N の吸収スペクトル

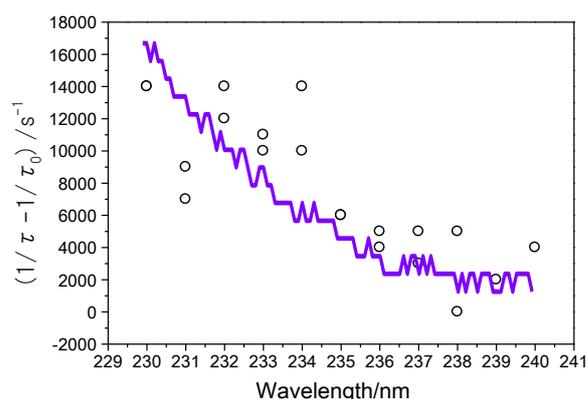


図 5 CRDS による BmimTf₂N 蒸気の吸収量

を用いて測定した各波長における吸収量のプロットを図 5 に示す。比較のためほぼ同温におけるガスセル実験の結果を重ねて示している。バックグラウンド信号は直線導入端子によって真空チャンバー内でセルを上下に移動させることで得た。CRDS で得たスペクトルには 240nm 以下において BmimTf₂N 蒸気バンドオリジン付近の弱い吸収が現れていることが分かる。この測定では、壁面に付着したイオン液体を測定することはあり得ないため、気相イオン液体の吸収を直接測定したと結論した。また、溶液での研究で得られたモル吸光係数($5 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ 程度) [6]とスペクトル線型、本研究でのリングダウンタイムから概算すると、セル中の分子数密度は $\sim 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$ であった。この値は、ガスセルの実験結果と比較すると 1000 倍以上小さなものであった。その理由として、ガスセルの実験と異なり気化したイオン液体がセル外に流れ出し、ポンプにより排気されて飽和蒸気圧には至ってなかったことが考えられる。

CRDS はミラーの波長範囲に依存して測定できる波長が決まってしまうため、吸収極大付近の測定が現状では不可能である。今後は、セルの形状などの工夫をすることで、セル内の気相イオン液体が飽和蒸気圧になるようにして吸収スペクトル測定を行う予定である。ポスターセッションでは、EmpyTf₂N 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).