

## ピリジニウム系イオン液体のマトリックス単離赤外スペクトル

(東工大 理<sup>1</sup>, 東工大 院 理工<sup>2</sup>) ○堀川真美<sup>1</sup>, 赤井伸行<sup>2</sup>, 河合明雄<sup>2</sup>, 渋谷一彦<sup>2</sup>

【序】イオン液体は常温付近で液体の塩であり、アニオンとカチオンのみから構成されている。そのため特異的な溶解性、不揮発性、高い粘度など分子性液体とは異なる性質を示し、水、有機溶媒に続く「第3の溶媒」として注目を集めている。このような観点から、物性や分子熱力学による研究に加えて、溶媒の局所構造や表面構造に関する知見からイオン液体を理解しようとする試みが多くなされている。一方、長い間イオン液体は不揮発性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学的構造は理論研究のみでなされており、実験研究は行われずにいた。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]、気相におけるイオン液体クラスターやその構造に関する研究が行われ始めた。例えば気相中におけるイオン液体はアニオンとカチオン1対1のイオン対の形をとることが報告されている[2]。しかしながら、イオン対の幾何構造についての実験情報が欠けている。今回我々は低温希ガスマトリックス単離法を用いて、2種類のイオン液体 1-Ethyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:[Empy][Tf<sub>2</sub>N]および 1-Ethylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide:[Epy][Tf<sub>2</sub>N](図1)の孤立状態の振動スペクトルを測定した。本討論会では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、量子化学計算によるスペクトルとの比較から加熱気化させたときのイオン液体の構造を議論する。また、最近我々が報告した、同じアニオンを持つイオン液体 [Emim][Tf<sub>2</sub>N]との比較を行う[3]。

【実験方法】イオン液体は[Epy][Tf<sub>2</sub>N] および[Empy][Tf<sub>2</sub>N](関東化学)を用いた。イオン液体を吹き付け用ノズルの途中にある加熱位置に注入して、真空チャンバーに装着後1日以上かけて高真空下で不純物を除去した。精製したイオン液体はノズルを190~200°Cまで加熱することによって少量を気化させ、ノズル内でネオ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。それを赤外分光光度計(JEOL, SPX200ST)を用いて分解能0.5 cm<sup>-1</sup>, 積算100回で測定した。また孤立状態と凝縮状態を比較するため、2枚のKBr結晶板で挟んで液体の赤外吸収スペクトルの測定も行った。

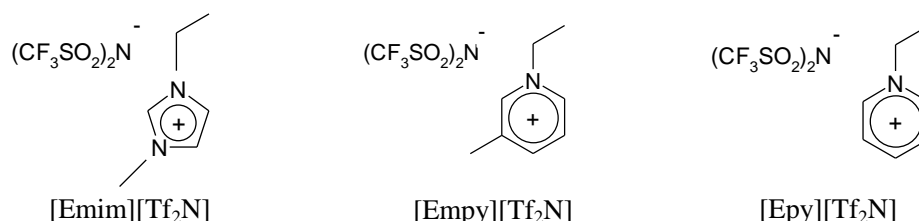


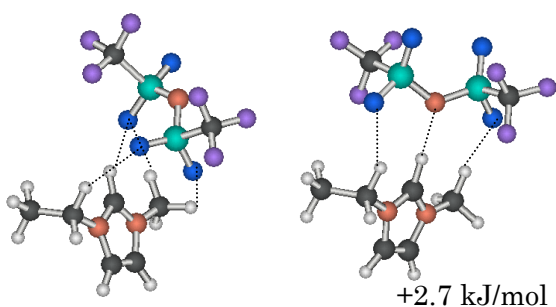
図1 測定したイオン液体

量子化学計算には、Gaussian09プログラムを用いて密度汎関数(DFT)法のB3LYP/6-31G\*レベル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/6-311++G(3df,3pd)レベルで再度計算した。

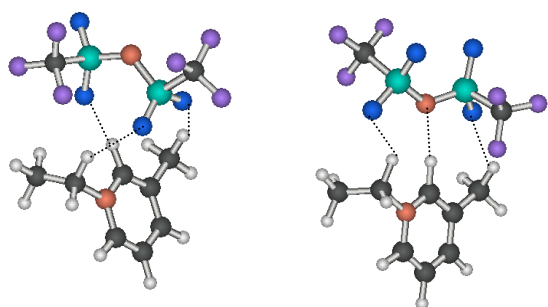
【結果と考察】 [Empy][Tf<sub>2</sub>N]と[Emim][Tf<sub>2</sub>N]の液相およびネオンマトリックス単離した孤立状態の IR スペクトルを図 2 に示す。マトリックス単離することにより、回転線のないシャープな振動スペクトルを得られている。

[Empy][Tf<sub>2</sub>N]および[Emim][Tf<sub>2</sub>N]の強い赤外線吸収はほとんどが[Tf<sub>2</sub>N]由来であるので、[Tf<sub>2</sub>N]の振動バンドに注目して解析を行う。[Empy][Tf<sub>2</sub>N]の液相と孤立状態のスペクトルを比較すると、ピーク位置などスペクトル形状は類似している。よって[Empy][Tf<sub>2</sub>N]は液相と孤立状態におけるイオン対構造は類似しており、液相の安定構造を保ったまま気化が起こると推測した。[Epy][Tf<sub>2</sub>N]においても、同様の結果が得られた。また[Empy][Tf<sub>2</sub>N]と[Epy][Tf<sub>2</sub>N]のスペクトル形状はとてもよく一致するため、3位のメチル基の有無でイオン対構造に大きな変化はないと考えられる。また気化温度を変化させてもスペクトルに変化はみられなかった。

[Emim][Tf<sub>2</sub>N]の研究から[3]、[Epy][Tf<sub>2</sub>N]および[Empy][Tf<sub>2</sub>N]にも2つのイオン対構造があると予想される。量子化学計算によって求めた構造を図3に示す。構造(A)は最安定構造であり、アニオンの酸素とカチオンの



(A)最安定構造 (B)N-H 相互作用  
[Emim][Tf<sub>2</sub>N]



(A)最安定構造 (B)N-H 相互作用  
[Empy][Tf<sub>2</sub>N]

図 3 安定構造とエネルギー

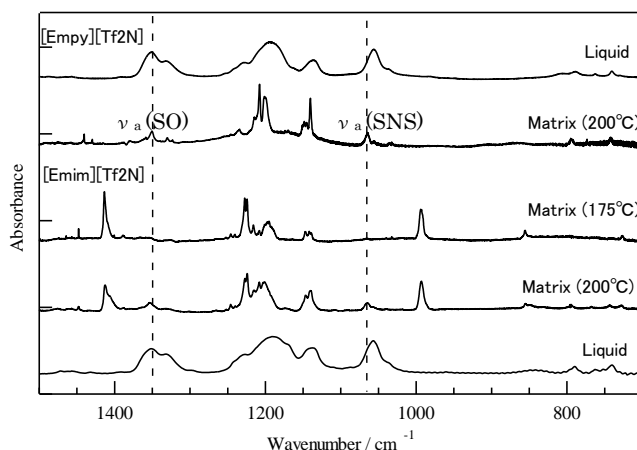


図 2 [Empy][Tf<sub>2</sub>N]、[Emim][Tf<sub>2</sub>N]の赤外吸収スペクトル

の水素結合により安定化している。構造(B)はアニオンの窒素とカチオンが水素結合しているため、構造(A)に比べて SNS 伸縮振動は低波数シフトし、SO 伸縮振動は高波数シフトすることが予想される。実際に、比較のために図 2 に示した既報の[Emim][Tf<sub>2</sub>N]では、液相と孤立状態のスペクトルは明らかに異なっている。175°Cで最初に気化するイオン対は構造(B)であり、気化温度を200°Cまで上げることで液相の安定構造である構造(A)が気化し始める。[Empy][Tf<sub>2</sub>N]のスペクトルは[Emim][Tf<sub>2</sub>N]の200°Cで現れる吸収帯(SNS伸縮振動:1060cm<sup>-1</sup>付近、SO伸縮振動:1350cm<sup>-1</sup>付近)とほぼ同じ波数にピークを持つため、気化した[Empy][Tf<sub>2</sub>N]のイオン対は構造(A)をとっていると考えられる。現在、(A)と(B)2つの構造の振動数計算を行っている。当日は、[Emim][Tf<sub>2</sub>N]では2種類のイオン対が気化し、[Empy][Tf<sub>2</sub>N]および[Epy][Tf<sub>2</sub>N]では1種類のイオン対のみ気化する機構についても議論する予定である。

【参考文献】 [1] M.L.Earle et al., *Nature(London)*, **439**, 831 (2006). [2] 例えば J.P.Leal et al.,

*J.Phys.Chem.A*, **111**, 6176 (2007). [3]Akai et al., *J.Phys.Chem.B*, **113**,4756 (2009).