

4B08

赤外分光法と量子化学計算を用いたイオン液体の構造決定

(東工大院 理工) ○赤井伸行, 堀川真美, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体はアニオンとカチオンだけからなる有機塩であるにも関わらず常温で液体という興味深い特徴を持つ。また、一般の有機溶媒とは異なる多様な物性を示すことから基礎・応用研究を問わず様々な分野で近年注目されている。イオン液体に特有の性質を理解するためには、アニオン-カチオン間の相互作用を明らかにする必要性が指摘されているが、長年、すべてのイオン液体は不揮発性であると考えられていたため、イオン液体を構成する最小単位であるアニオン-カチオン対構造でさえ実験的に決定されていなかった。しかし、2006年にある種のイオン液体は真空下で蒸留が可能であることが報告されて以降[1]、蒸発エンタルピーの決定や質量分析法による蒸発機構の研究などが盛んに行われるようになってきている。例えば、加熱気化させたイオン液体の質量分析の実験から、非プロトン性イオン液体はアニオン-カチオンが1:1のイオン対として蒸発し[2]、プロトン性イオン液体はカチオンからアニオンへプロトンが移動した2種の中性分子が蒸発する機構が明らかになってきた。一方、我々はマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて蒸発させたイオン液体(以下に示す[Emim][Tf₂N])の構造決定を試みてきたが、計算レベルの不足から理論スペクトルは実測スペクトルを十分には再現できていなかった[3]。今回、B3LYP/6-311++G(3df,3pd)計算を用いることで実測スペクトルを再現し、気相でのイオン対構造を決定することができた。また、新たに数種のイオン液体の構造を決定することにも成功したので、その蒸発機構と合わせて報告する。

【実験方法】試料にはカチオンに1-ethyl-3-methylimidazolium([Emim]), 1-ethyl-3-methylpyridinium([Empy]), 3-ethylimidazolium([Epy]), triethylammonium([TEA])をアニオンにbis(trifluoromethanesulfonyl)imide([Tf₂N])を持つ4種類のイオン液体(図1)を用いた。[TEA][Tf₂N]のみトリエチルアミンとbis(trifluoromethanesulfonyl)amideを減圧下で混合して合成した。各試料は真空チャンバー内の加熱源上に滴下し、10⁻⁵ Pa程度の高真空下で数日間かけて不純物を除去した。加熱気化させた試料はその場でネオンガスと混合し、約6 Kに冷却したCsI基板に吹き付けマトリックス単離した。測定にはFTIR(Jeol SPX200ST)を用いて積算100回、分解能0.5 cm⁻¹でIR測定を行った。量子化学計算はGaussian09を用いて密度汎関数理論(DFT)のB3LYP/6-31G*および6-311++G(3df,3pd)でエネルギー計算、構造最適化、振動数計算を行った。

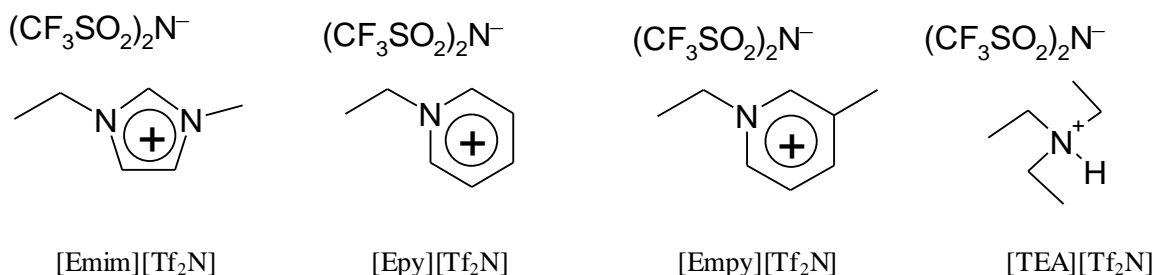


図1 用いたイオン液体の構造

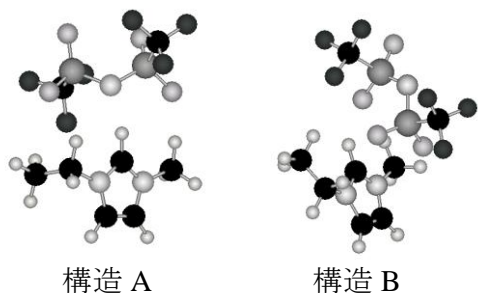


図 2 [Emim][Tf₂N]の最適化構造

B3LYP/6-311++G(3df,3pd)による計算スペクトル(bとc)を示した。今回基底関数を改善したことで、構造 A と B の計算スペクトルでそれぞれマトリックスと液体の IR スペクトルを再現できた。特に構造 A のみアニオンの窒素原子がカチオンの水素原子と水素結合を形成するため、1000 cm⁻¹ 付近の SNS 伸縮振動と 1400 cm⁻¹ 付近の SO 伸縮振動領域で明確な違いが現れた。液体とマトリックスでイオン対構造が異なるという結果は、[Emim][Tf₂N]は液体状態では最安定構造を形成し、加熱気化する際に異性化が起きていることを示唆している。より高温(200°C)で加熱気化させると、

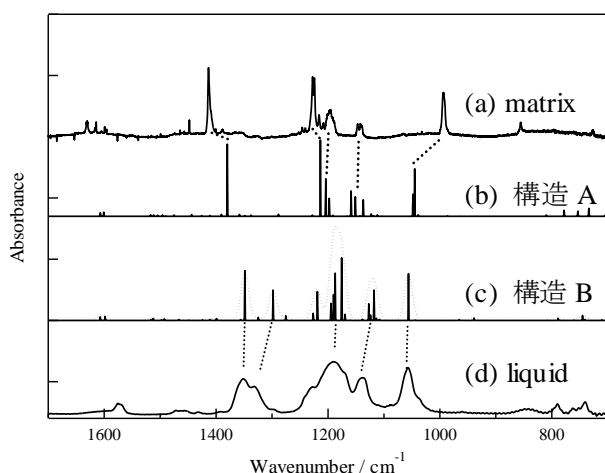


図 3 [Emim][Tf₂N]の IR スペクトル

構造 Aに加えて最安定構造 B のバンドも出現したことから、構造 A は B よりも気化しやすいイオン対構造であると考えられる。

一方、カチオンの異なる[Epy][Tf₂N]および[Emy][Tf₂N]の最安定構造は[Emim][Tf₂N]の最安定構造 B に類似した構造であると DFT 計算から予想され、液体のスペクトルも[Emim][Tf₂N]の液体スペクトルと非常に類似していた。[Epy][Tf₂N]と[Emy][Tf₂N]は約 200°C で気化し始め、測定されたマトリックス単離スペクトルは共に液体で測定したスペクトルによく似ていた。

すなわち、[Epy][Tf₂N]と[Emy][Tf₂N]では液体と同じ最安定構造のイオン対が加熱気化することが明らかとなった[4]。

プロトン性イオン液体である[TEA][Tf₂N]を加熱気化したところ、従来からの推測通りカチオンからプロトンが脱離したトリエチルアミンが観測された。しかし、対となる bis(trifluoromethane sulfonyl)amide のスペクトルは得られなかった。当日は各イオン液体の気相と液相の構造を比較するとともに、加熱気化機構についても議論する。

【参考文献】

- [1] M.J. Earle et al., Nature 439 (2006) 831.
- [2]例えば, J.P. Armstrong et al., Phys.Chem.Chem.Phys. 9 (2007) 982.
- [3] N. Akai et al. J.Phys.Chem.B 113(2009) 4756. & Chem.Lett. 37 (2008) 256.
- [4] 堀川、赤井、河合、渋谷、分子科学総合討論会要旨 (2010) 3P013