

ラマン分光法から見たイオン液体の水素結合と溶媒和

(京大院理) ○小林慧、大澤浩二、寺嶋正秀、木村佳文

【序】イオン液体の溶媒特性を評価するに当たって、電子遷移スペクトルによるソルバトクロミズムを用いた方法が盛んに用いられてきた。ソルバトクロミズムを用いた方法は簡便であるが、電子遷移スペクトルを利用するために、溶質分子周りの局所的な溶媒和構造に関しては必ずしも得意とするところではない。特にイオン液体の水素結合性に関しては、これまで Kamlet の α や β が盛んに評価されているが、その有効性についてはかならずしも十分検証されているとは言えない状況にある。我々はこれまでラマン分光法をもちいて、イオン液体中での溶媒和の局所構造について議論をおこなってきた。例えば図1に示すジフェニルシクロプロペノン(DPCP)分子の $C=O+C=C$ 伸縮振動を測定することで、イオン液体のアクセプター数(AN)を評価し、 E_T 値を利用した方法とは必ずしも一致しないことを示してきた[1]。本研究では、これまでの研究を拡張し、理想的な水素結合官能基である p -アミノベンズニトリル(ABN)の NH_2 に着目し、イオン液体の水素結合の受容性を評価した。あわせて DPCP のラマン測定を多種のイオン液体について行い、その振動数シフトを比較することで溶媒と溶質分子との水素結合の強さを評価した。また、これらの結果を用いて、溶媒とより複雑な相互作用を示すと考えられる ABN の CN 基のラマンシフトの解析をおこなった結果を紹介する。

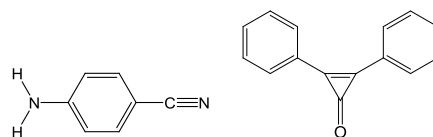


図1. p -アミノベンズニトリル (左) とジフェニルシクロプロペノン (右)

【実験】励起波長 532 nm の YAG レーザーを用い 90° 散乱のラマンスペクトルを測定した。濃度は p -アミノベンズニトリルが 100 mmol/dm^3 、ジフェニルシクロプロペノンが 50 mmol/dm^3 で測定した。疎水性のイオン液体は測定前に 60°C に保ち 2 時間以上真空にて脱水し、親水性のイオン液体は 24 時間以上をかけて脱水した。またプロトン性イオン液体[DEMAH][TfO]については 140 時間以上脱水後、アルゴン雰囲気下でサンプルを調整した。

【結果と考察】
(1)水素結合供与性
既報のとおり DPCP の $C=O+C=C$ 伸縮振動数は溶媒分子の水素結合供与性の指標となる[1]。そこで、種々のイオン液体中での $C=O+C=C$ 伸縮振動のラマンシフトと、ソルバトクロミズムから求めた Kamlet の α 値とを比較したのが

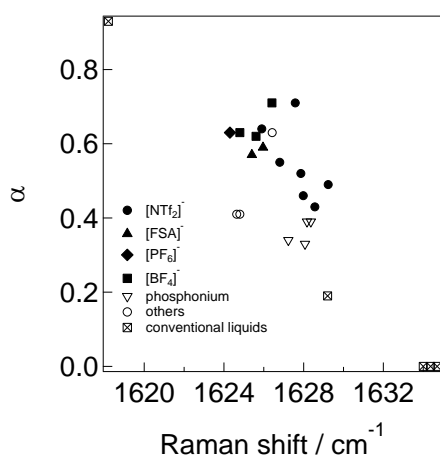


図2. $C=O+C=C$ 伸縮 (DPCP) のラマンシフトと Kamlet の α の関係

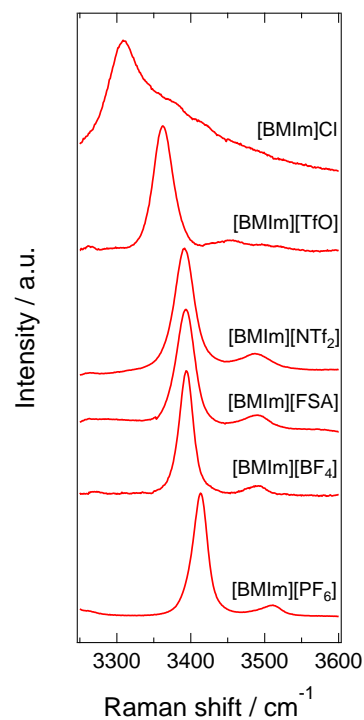


図3. [BMIm]⁺をカチオンにもつイオン液体中での NH_2 基 (ABN) のラマンシフト。溶媒のスペクトルは差し引いてある。

図 2 である。図に示されるように、おおよその直線的な相関は見られるが、ラマンシフトのほうが α 値よりも溶媒の種類の変化に対して鈍感である傾向が見られる。

(2)水素結合受容性 ABN の NH_2 伸縮振動のラマンシフトは溶媒の水素結合受容性を反映すると考えられる。図3に BMIm-cation をもつイオン液体中での ABN の NH_2 伸縮振動領域のラマンスペクトルを示す。図に示されるように、イオン液体を構成するアニオンによってスペクトルが大きくシフトする。アニオンによる NH_2 基のシフトへの寄与を調べると、その強さは $[\text{PF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{FSA}]^- < [\text{NTf}_2]^- < [\text{TfO}]^- < \text{Cl}^-$ の順に大きくなった。図4にソルバトクロミズムよりもとめた Kamlet の β と NH_2 のラマンシフトの相関を示す。 α の場合と同様に、ある程度の直線的な相関を示すが、たとえば同じアニオンをもつイオン液体で比較すると β が予測するほど NH_2 のシフトは見られないことがわかる。

アニオン種による水素結合性の違いを、モデル計算によって再現するために、ABN とアニオンとの 1:1 クラスターに対する構造最適化と振動数計算を密度汎関数法(B3LYP、基底関数 6-31G(d))により行った。 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{TfO}]^-$ に関しては、 NH_2 基の対称伸縮の振動数シフトはそれぞれ -3.16 、 -37.81 、 -65.76 cm^{-1} となり、この大きさは実験結果による傾向と一致した。 $[\text{NTf}_2]^-$ については -20.7 cm^{-1} という結果となり必ずしも実験結果を再現しなかった。これらの要因を明らかにするため、現在汎関数や基底関数依存性を検討している。

(3)ABN の CN 伸縮振動 ABN の CN 伸縮振動の溶媒依存性は、種々の溶媒の物性を反映して複雑な依存性を示すことが知られている[3]。主な要因としては、溶媒との双極子相互作用による低振動シフト、CN 基への直接の水素結合による高振動シフト、そして NH_2 基に対する水素結合による低振動シフトである。これらの溶媒効果はそれぞれ、溶媒の極性パラメータ、水素結合供与性、そして水素結合受容性で表されると考えられるので、観測された CN 伸縮振動をこれらのパラメータの線形結合で表現することを試みた。極性パラメータとしてはジメチル *p*-ニトロアニリンの吸収スペクトルのバンドセンターから決定される極性指標(P^S)[2]を用いた。また水素結合供与性は、ここで測定した DPCP のラマンシフトから

$$\alpha^R = 94 - 0.058 \times \nu_{\text{CO}} / \text{cm}^{-1}$$

で評価し、また受容性については ABN の NH_2 伸縮振動のラマンシフトから

$$\beta^R = 48 - 0.014 \times \nu_{\text{NH}_2} / \text{cm}^{-1}$$

で決定した。これらの値の線形結合で、

$$\nu_{\text{CN}} / \text{cm}^{-1} = 2230 - 12.97 \times P^S + 5.527 \times \alpha^R - 6.021 \times \beta^R$$

と表現され(図 5)、おおよその因子が線形に作用しているとみなしてよいことが明らかになった。

【参考文献】

1. T. Fujisawa, et al., J. Phys. Chem. A, **110**, 6164 (2006).
2. Y. Kimura et al., J. Phys. Chem. A, **111**, 7081 (2007).
3. K. Osawa, et al., J. Phys. Chem. A, **113**, 3143 (2009).

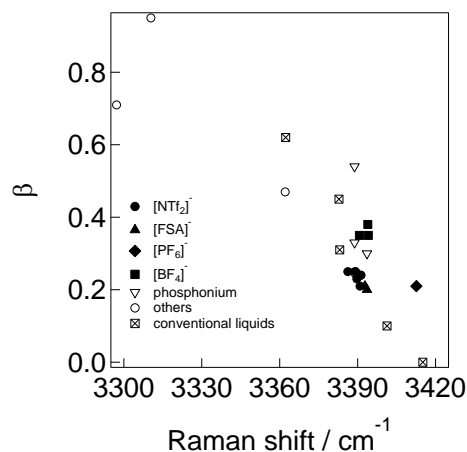


図 4. NH_2 伸縮 (ABN) のラマンシフトと β の関係

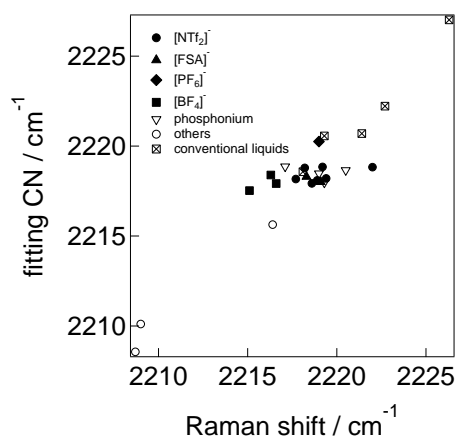


図 5. CN 伸縮 (ABN) のラマンシフトとパラメータから再現したシフト