

3P001

Tf₂N⁻ アニオンを含むイオン液体の赤外分光法を用いたイオン対構造研究

(東工大 理工) ○堀川真美、赤井伸行、河合明雄、渋谷一彦

【序】イオン液体は、アニオンとカチオンから構成されている塩でありながら、常温で液体状態をとる物質である。また、特異的な溶解性、電気伝導性、高粘性、難揮発性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」として近年注目を集めている。そのため、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研究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降[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、加熱気化させたイオン液体はアニオンとカチオン 1対1のイオン対の形のみをとることが、質量分析や光電子分光の実験より報告されている[2]。我々は加熱気化したイオン液体をマトリックス単離し、赤外スペクトルを測定することで気相におけるイオン対構造の研究を行っている [3]。本研究では新たに、図1に示したような3種類のイオン液体 [Amim][Tf₂N⁻]、[Empy][Tf₂N⁻]および[Epy][Tf₂N⁻]の孤立状態の振動スペクトルを測定した。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、量子化学計算を用いて加熱気化させたときのイオン液体の構造について議論する。

【実験方法】 [Amim][Tf₂N⁻]、[Epy][Tf₂N⁻]、[Empy][Tf₂N⁻]は関東化学より購入した。イオン液体を吹き付け用ノズルの途中にある加熱部位に注入して、真空チャンバー中で1日以上かけて不純物を蒸発除去した。精製したイオン液体を160~200℃で加熱することによって少量ずつ気化させ、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、赤外分光光度計 (JEOL, SPX200ST) を用いて分解能 0.5 cm⁻¹、積算 100回で測定した。液体状態については、2枚のKBr結晶板で挟んで、室温から200℃の範囲で測定した。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。

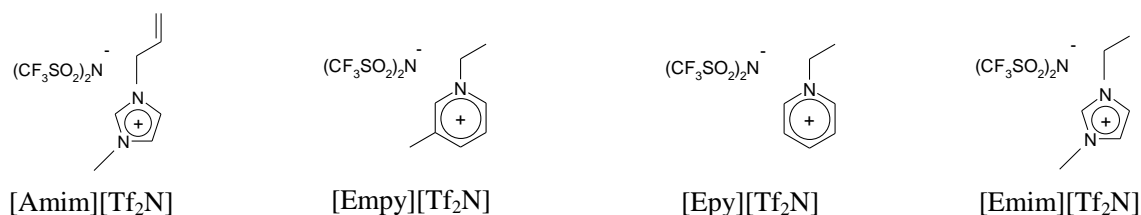


図1 使用したイオン液体

【結果と考察】 [Amim][Tf₂N⁻]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、液相と比べシャープな振動スペクトルを得た。[Amim][Tf₂N⁻]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大きく異なっている。すなわち液相で安定に存在するイオン対とは異なる構造で気化していると考えられる。これは同じimidazolium系イオン液体である[Emim][Tf₂N⁻]と類似の結果である[3]。

一方、図3に示した pyridinium 系イオン液体である[EmPy][Tf₂N]は、液相と孤立状態のスペクトル形状は類似しており、液相の安定構造を保ったまま気化が起こっていると考えられる。

[Epy][Tf₂N]も[EmPy][Tf₂N]と類似したスペクトルが得られた。

量子化学計算によるスペクトルと構造を図2、3に示す。量子化学計算によると、比較的安定なイオン対構造は、カチオンによらず2種類存在する。構造(A)が最安定な構造であり、アニオンの酸素とカチオンの水素結合により安定化している。構造(A)の理論スペクトルは、[EmPy][Tf₂N]、[Epy][Tf₂N]の孤立状態のスペクトルとよく一致するため、[EmPy][Tf₂N]、[Epy][Tf₂N]の気相には構造(A)が存在すると考えられる。また液相も、スペクトルの類似性から、いずれのイオン液体も構造(A)が支配的であると考えられる。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。こうした特徴は、[Amim][Tf₂N]の孤立状態のスペクトルに現れているため、構造(B)が[Amim][Tf₂N]の気相に存在すると考えられる。[Amim][Tf₂N]の液相は、構造(A)が大部分であると考えられる。気相では、エネルギー的に4.0 kJ/mol不利な構造(B)のみ観測された理由として、特異な蒸発機構が挙げられる。カチオンとアニオンの相互作用エネルギーは非常に大きいため、気化した後にイオン対構造が大きく変化することはないと考えられる。液体の加熱実験の結果と合わせて、当日議論する予定である。

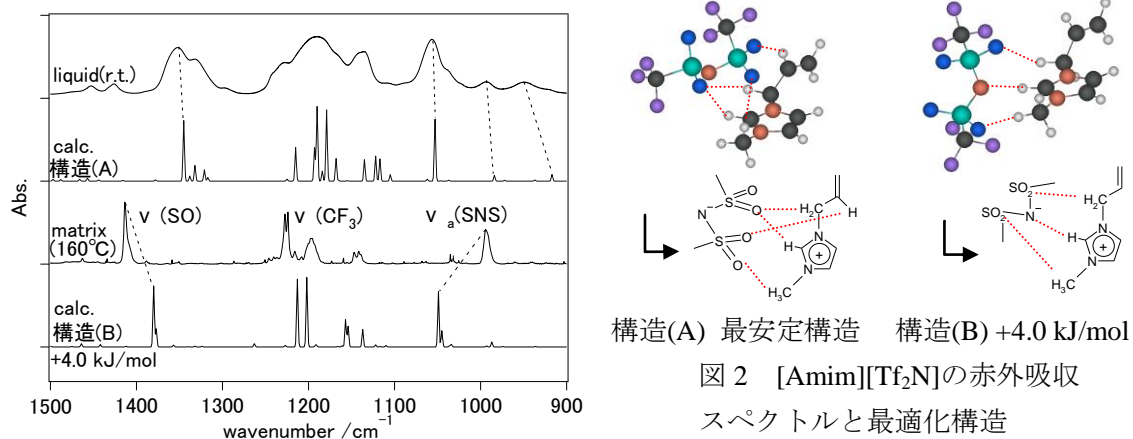


図2 [Amim][Tf₂N]の赤外吸収スペクトルと最適化構造

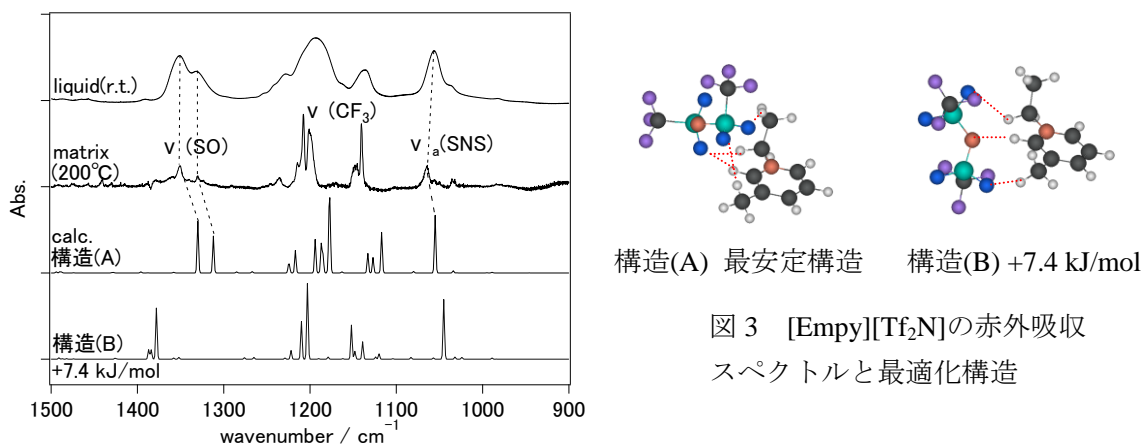


図3 [EmPy][Tf₂N]の赤外吸収スペクトルと最適化構造

【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).