

プロトン性イオン液体の蒸発機構

(東工大 理工) 堀川真美, ○赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体とはアニオンとカチオンだけからなる有機塩の総称であり、塩でありながら常温付近で液体という特徴を持つ。従来、すべてのイオン液体は不揮発性と考えられてきたが、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たことから[1]、気相におけるイオン液体の研究が盛んに行われるようになった。特に非プロトン性(aprotic)イオン液体については、質量分析法、光電子分光法、赤外分光法などによって、アニオンとカチオンが 1:1 の中性イオン対を形成して蒸発することが明らかになっている[2, 3]。一方、プロトン性(protic)イオン液体では図 1 に示したように、カチオンからアニオンへプロトンが移動した 2 種類の中性分子として蒸発すると考えられているが、一部のプロトン性イオン液体のみでしかその蒸発機構は証明されていない[4]。そこで、本研究では数種類の酸と塩基を用いてプロトン性イオン液体を合成し、加熱気化した直後に低温希ガスマトリックス単離して赤外スペクトルを測定することで、気化したプロトン性イオン液体の成分・構造を決定した。同定した分子種および幾何構造に基づいてプロトン性イオン液体の加熱による蒸発機構を議論する。

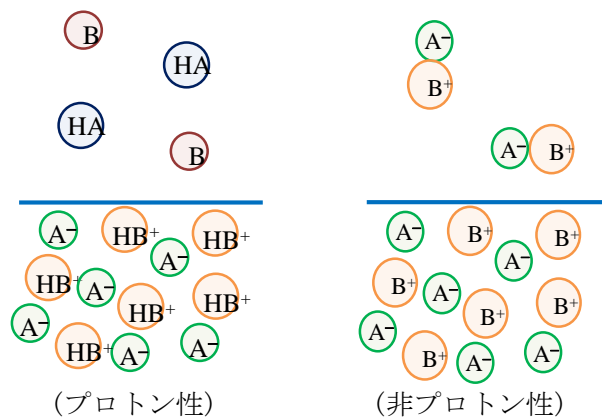


図 1: 考えられているイオン液体の蒸発機構

【実験方法】強酸として bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (HTf₂N), 弱酸として酢酸, 塩基には triethylamine (Tea) および 1-methylimidazol (Mim) を用いた(図 2)。酸と塩基が等モルになるように精秤し、混合攪拌することでプロトン性イオン液体を合成した。合成した各イオン液体は真空チャンバー内の加熱部分に滴下し、10⁻⁵ Pa 程度の高真空下で数時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 Ne 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。各酸および塩基についてはあらかじめ 1000 倍程度に Ne で希釈して、マトリックス単離した。各試料は 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。また、イオン液体を 2 枚の KBr 板で挟んで、室温・液体状態の IR スペクトルを測定した。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。

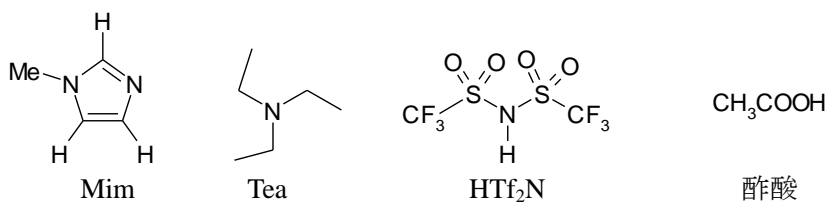


図 2. 用いた塩基と酸

【結果と考察】酢酸, Mim および両者を混合して合成したイオン液体(液体状態およびマトリックス単離状態)の IR スペクトルを図 3 に示す。

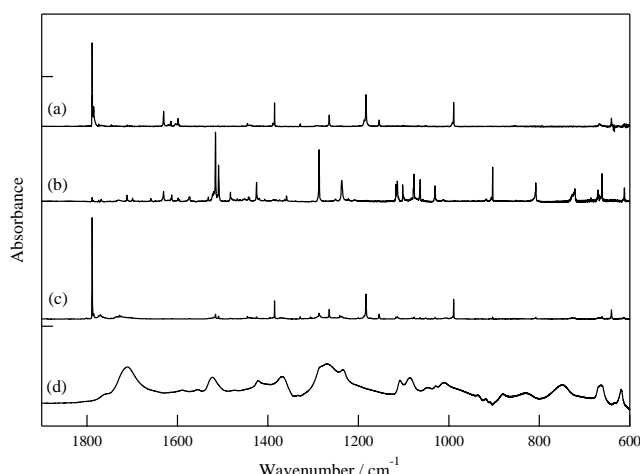


図 3. 酢酸-Mim の IR スペクトル
(a)酢酸,(b)Mim,(c)酢酸-Mim (マトリックス)
(d) 酢酸-Mim(室温・液体)

加熱気化したイオン液体のスペクトルは液体とは全く異なっており, ほぼ酢酸のスペクトルと一致した。また, 非常に強度は弱い Mim と一致するバンドも観測された。すなわち, 酢酸-Mim イオン液体は, プロトンが移動した 2 種の中性分子として気化することが示された。この結果は, 過去の報告とも一致する[4]。

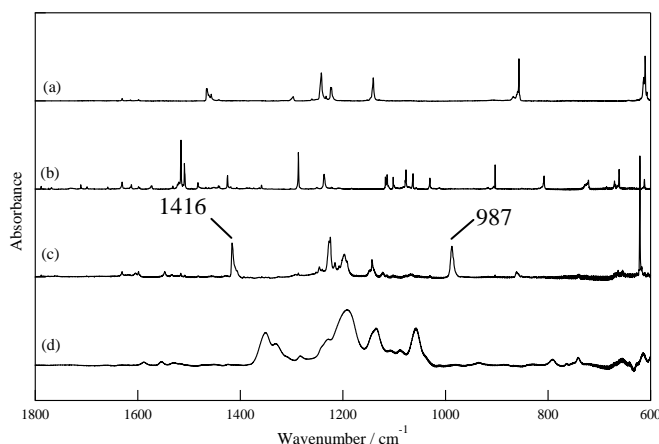


図 4. HTf₂N-Mim の IR スペクトル
(a)HTf₂N,(b)Mim,(c)HTf₂N-Mim(マトリックス)
(d) HTf₂N-Mim (室温・液体)

図 4 に HTf₂N, Mim および混合物のイオン液体を示す。HTf₂N-Mim イオン液体の液体状態のスペクトルは Tf₂N アニオンを有する非プロトン性イオン液体に類似していた。加熱気化した HTf₂N-Mim のスペクトルは, 各中性分子(HTf₂N, Mim)のスペクトルと明確に異なっており, 1416, 987 cm⁻¹ 付近に特徴的なバンドが出現した。こうした特徴は, 既報した非プロトン性イオン液体[Emim][Tf₂N]のマトリックス単離 IR スペクトルでも現れていることから, 図 5 に示した N⁻⋯H⁺-C(2)あるいは N⁻⋯H⁺-N(3)に水素結合を有するイオン対構造を考えることでスペクトルの説明ができる[3]。すなわち, HTf₂N-Mim はプロトン

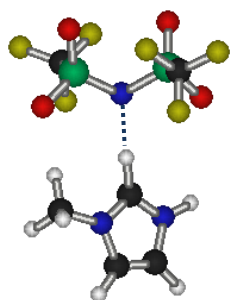


図 5. 予想される HTf₂N-Mim イオン対構造

性イオン液体であってもイオン対として蒸発すると考えられる。

HTf₂N-Tea イオン液体のスペクトルは液体状態, マトリックス単離状態ともに, HTf₂N-Mim によく似ており, イオン対で気化すると考えられる。すなわち, 強酸である HTf₂N 由来のプロトン性イオン液体はイオン対として蒸発し, 弱酸由来のプロトン性イオン液体はプロトンが移動した 2 種の中性分子として気化することが示唆された。当日は量子化学計算を用いた各イオン対の構造を報告するとともに, プロトン移動と気化機構について議論する予定である。

【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]例えば, R.W.Berg et al. J. Phys. Chem. A 144 (2010) 10834.