

1P004

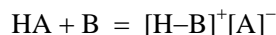
加熱気化したプロトン性イオン液体の赤外分光

(東工大院 理工) 堀川 真美, 赤井 伸行, 河合 明雄, 渋谷 一彦

IR spectroscopy of thermal vaporized protic ionic liquids

(Tokyo Tech) Mami Horikawa, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, and Kazuhiko Shibuya

【序】 イオン液体とは、アニオンとカチオンのみからなる常温で液体状態を保つ塩の総称である。アルコールや水など一般的な分子性溶媒にはない様々な特徴を持つため、新規溶媒・材料として注目され、基礎物性・構造についても盛んに研究されている。近年まで全てのイオン液体は不揮発性であると考えられていたが、2006年にある種のイオン液体で真空蒸留が可能であることが発見されて以降[1]、イオン液体の気相構造や蒸発機構に関して、主に質量分析法を用いた研究が進められている[2]。それらによると、非プロトン性イオン液体は、気相中ではカチオンとアニオンが会合した中性イオン対を形成している一方、図1のように成り立つプロトン性イオン液体では、プロトンがカチオンからアニオンへ移動し、酸と塩基の二種の中性分子に分解して気化するメカニズムが提唱されている。しかし、一部のプロトン性イオン液体では気相中のイオン対の存在を示唆する実験結果も報告されており[3]、本研究は低温マトリックス単離赤外分光法を用いて、加熱気化したプロトン性イオン液体の構成成分とその構造を明らかにすることで、プロトン性イオン液体の蒸発機構を明らかにすることを目的とする。



(HA:酸、B:塩基、 $[H-B]^+[A]^-$:プロトン性イオン液体)

図1 プロトン性イオン液体の成り立ち

【実験方法】 プロトン性イオン液体は、酸と塩基を等モル精秤し、混合・攪拌することで合成した。用いた酸・塩基を図2に示す。イオン液体は、真空チャンバー中の試料加熱部分にセットし、 10^{-5} Pa 程度の高真空下で一日以上かけて不純物を除去した。その後、加熱気化した試料に Ne ガスを流し入れ、約 6 K に冷却された CsI 基板に吹き付けてマトリックス単離した。個々の酸と塩基は、あらかじめ Ne で 1000 倍程度に希釈し、同様にマトリックスを作製した。各試料は FT-IR(JEOL SPX200ST)を用いて積算 100 回、分解能 0.5 cm^{-1} で IR 測定した。また、イオン液体を 2 枚の KBr 板で挟んで、室温・液体状態での IR 測定も行った。

量子化学計算を用いてイオン対の構造最適化及び振動数計算を実行した。計算は、Gaussian09 program の B3LYP/6-31G*および 6-311++G(3df,3pd)で行った。

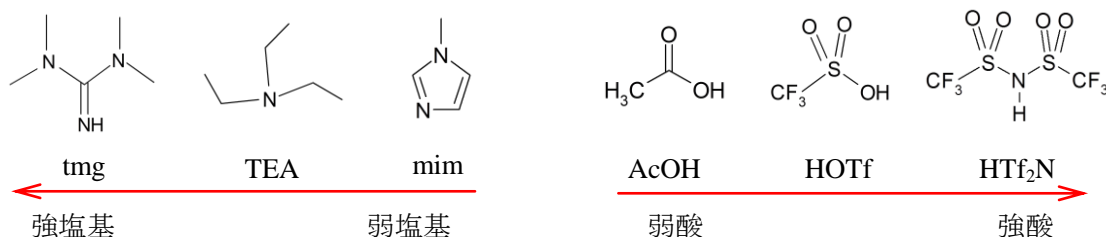


図2 使用した酸と塩基

【結果・考察】

[H-mim][Tf₂N]の実験結果を、図3に示す。(a)液体と(b)低温マトリックス単離状態のIRスペクトルを比較すると、ピーク位置が異なっている。また、(b)のピークはすべて、マトリックス単離した(c)mimと(d)HTf₂Nのスペクトルの重ね合わせで表現できることから、[H-mim][Tf₂N]は、酸(HTf₂N)と塩基(mim)の二種の中性分子に戻って気化していることが分かった。

一方、図4の[H-tmg][Tf₂N]では、(a)液体と(b)マトリックスのスペクトル形状は類似している。これはイオン対として気化する非プロトン性イオン液体と同様の結果である。それに加えて、(b)は(c)tmgと(d)HTf₂Nの重ね合わせでは表せない位置にピークを持つことから、カチオンとアニオンからなる中性イオン対を形成して気化していると考えられる。また(b)のスペクトルは、主に赤外吸収強度の大きいTf₂Nアニオンの振動バンドに由来しているが、同じTf₂Nアニオンを持つ非プロトン性イオン液体である[Empty][Tf₂N]のマトリックス単離状態のIRスペクトルと、バンドの太さ、位置で類似性が見られることから、イオン対で気化している機構が支持される。

表1に、それぞれのイオン液体を加熱気化させた時の気相構成成分をまとめる。強酸・強塩基の組み合わせからなるプロトン性イオン液体のみ、イオン対を形成して気化する傾向がみられた。当日は、塩基性度・酸性度がこれらの中間の値である、TEAとHOTfを用いて合成したプロトン性イオン液体の実験結果についても報告する予定である。

表1 プロトン性イオン液体の加熱気化成分

HA \ B	強塩基 (tmg)	弱塩基 (mim)
強酸 (HTf ₂ N)	イオン対	酸分子と塩基分子
弱酸 (AcOH)	酸分子と塩基分子	酸分子と塩基分子

【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] X.Zhu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 17445 (2011).

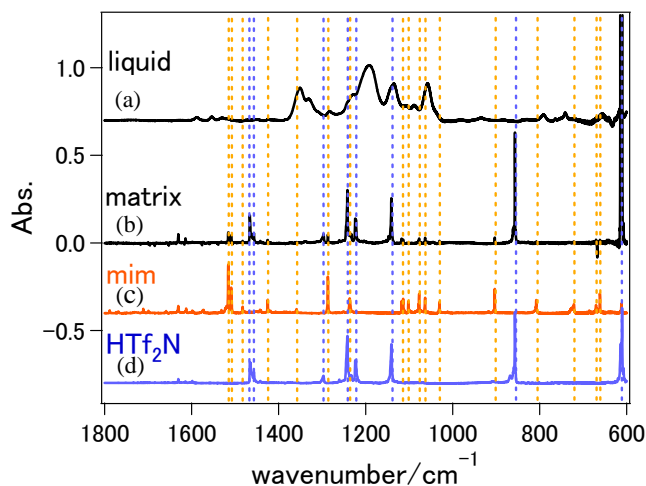


図3 [H-mim][Tf₂N]のIRスペクトル
(a)室温・液体 (b)matrix 気化温度 120°C
(c)mim matrix (d)HTf₂N matrix

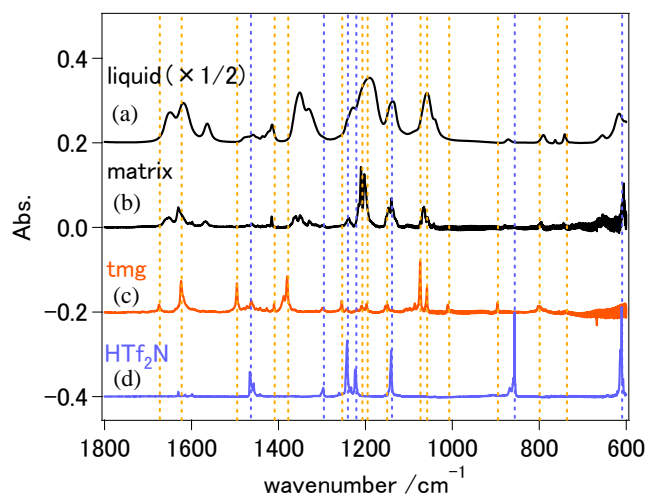


図4 [H-tmg][Tf₂N]のIRスペクトル
(a)室温・液体 (b)matrix 気化温度 155°C
(c)tmg matrix (d)HTf₂N matrix