

3P025

遠紫外分光と量子化学計算によるイミダゾリウム系イオン液体の電状態研究

(阪大院基礎工*、関学大院理工**、近大理工***)

○田邊一郎*, 藏脇悠司**, 森澤勇介***, 尾崎幸洋*

Electronic states of imidazolium ionic liquids studied by
far-ultraviolet spectroscopy and quantum chemical calculation

(Osaka Univ.*, Kwansai Gakuin Univ. **, Kindai Univ. ***)

○Ichiro Tanabe*, Yuji Kurawaki**, Yusuke Morisawa***, Yukihiro Ozaki**

【序論】

イオン液体は、不燃性や広い電気化学窓を持つことから、新しい電解質として注目を集めている。応用を考えた場合、イオン液体は高い粘性を持つことから、溶媒と混合することでその粘性を下げることも広く研究されてきた。純水なイオン液体は極めて低い蒸気圧を持つことから、真空中での分光測定が可能だが、溶媒中での遠紫外（波長 200 nm 以下、電子状態についての豊富な情報を含む）分光測定は難しい。そこで、我々が開発した減衰全反射型の遠紫外分光装置を利用することで、イミダゾリウム系イオン液体の遠紫外スペクトルを測定した。また、溶媒の影響を検討するとともに、量子化学計算による解析も行った。[1]

【実験】

図 1 に示す 5 つのイミダゾリウム系イオン液体の、波長 150~300 nm のスペクトルを測定した。また、 $[\text{C}_4\text{min}][\text{BF}_4]$ とアセトニトリルとの混合溶液のスペクトルも同様に測定した。



図 1 測定したイオン液体の構造式

また、 $[\text{C}_n\text{min}]^+$ ($n = 1 \sim 10$), $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ の吸収スペクトルを、量子化学計算(TD-CAM-B3LYP)によりシミュレーションした。

【遠紫外スペクトル測定結果】

各イオン液体のスペクトルを図 2 および図 3a に示す。アニオンが I- の場合、この CT (Charge transfer) 遷移に由来すると考えられる大きな吸収が観察された(図 2)。また、全てのスペクトルにおいて、カチオン $[\text{C}_n\text{min}]^+$ ($n = 2, 4, 8$) に由来すると考えられる 2 つのピーク(約 160 nm と 210 nm)が観察された。 $[\text{BF}_4]^-$ と $[\text{PF}_6]^-$ の場合、アニオンに由来する吸収はほとんど見られなかった。次にこれらのピークについて、量子化学計算による検討を行った。

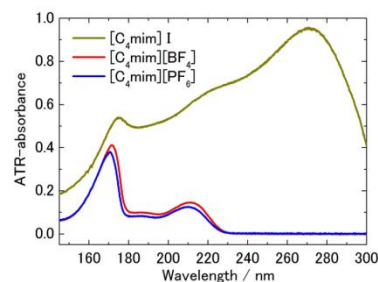


図 2 各イオン液体のスペクトル

【量子化学計算によるシミュレーション結果】

アルキル側鎖の炭素数が異なる $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 4, 8$) のスペクトルを比較したところ、約 160 nm のピークにおいて、炭素数に応じたシフトが見られた(図 3a)。これらの結果は、量子化学計算でも支持された(図 3b)。このような炭素鎖の長さに応じた遠紫外域のピーク波長変化について、 $n = 1 \sim 10$ で連続的に変化させて計算した吸収スペクトルや、各吸収に寄与する分子軌道から考察を行った(図 4)。その結果、約 210 nm のピークに寄与する分子軌道は強くイミダゾール環に局在化していることから、炭素鎖の変化による影響をほとんど受けないことが分かった。一方、約 160 nm のピークは始状態の分子軌道が炭素鎖部分にまで広がっており、炭素鎖長変化の影響を受けているということが明らかになった。

また、カチオンの主な構成成分であるイミダゾールの吸収スペクトルの測定と、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ の吸収スペクトルの計算も行い、測定された吸収が主にカチオン由来であることを確かめた。

【溶媒混合による効果】

最後に、 $[C_4\text{min}][\text{BF}_4]$ を等量のアセトニトリルに混合したところ、ピーク波長のレッドシフトが観察された。これは、溶媒を混合することでイオン液体の電子状態が変化したことに対応している。

これらの結果は、アニオン種・炭素鎖の長さ・溶媒混合などによるイオン液体の電子状態の変化を、減衰全反射遠紫外分光法により捉えることができたことを示している。

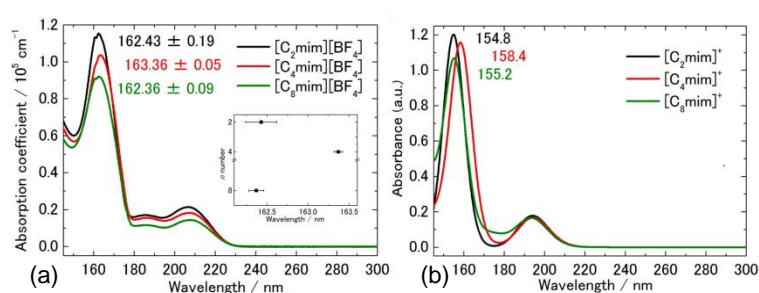


図 3 (a) $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 4, 8$) の遠紫外スペクトルおよび(b) $[C_n\text{mim}]^+$ の計算スペクトル(TD-CAM-B3LYP)

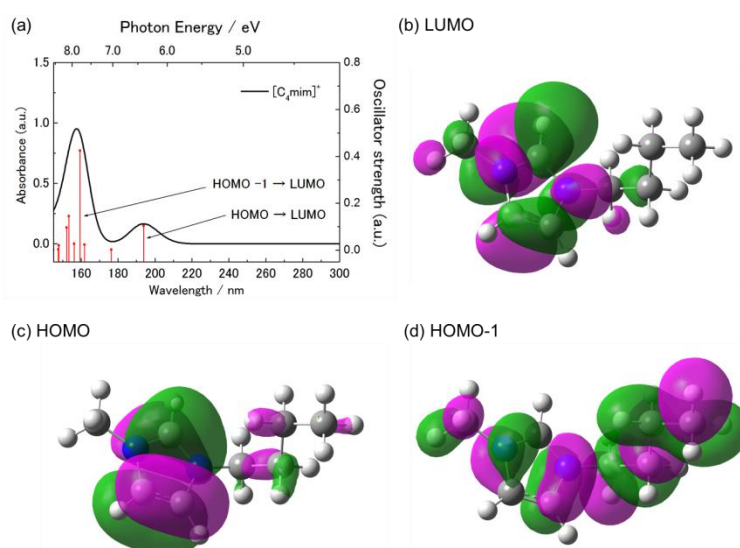


図 4 計算された $[C_n\text{mim}]^+$ の(a)吸収スペクトルおよび(b~d) 吸収に寄与する主な分子軌道

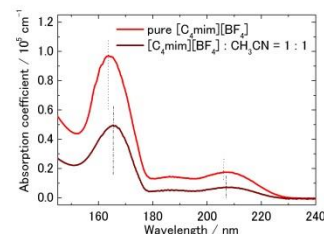


図 5 アセトニトリル混合によるスペクトル変化