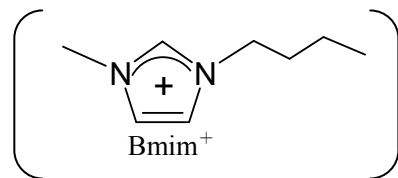


1P191

レーザー脱離・質量分析法によるイオン液体クラスターの観測 (東工大院理工)○秀森 丈寛、河合 明雄、渋谷 一彦

【序論】イオン液体は、カチオンとアニオンのイオン分子のみから成る液体である。近年、有機物を用いた常温で液体のイオン液体が盛んに開発されている。これらの特徴は、不揮発・不燃性・液体温度範囲の広さ(0~300°C位)などであり、種類も多く、組み合わせるカチオンとアニオンにより物性を変化させることができる。不揮発性のため大気環境に低負荷でリサイクル可能な“グリーン”溶媒として、また二次電池の電解質としての利用など応用分野で注目も大きい。しかしながらその物性と構造の相関など基本的な知見はあまり解明されておらず、物理化学的な研究は始まったばかりである。本研究ではイオン性液体の溶媒構造について知見を得るため、気相中でのイオン液体クラスターの質量分析実験を行った。イオン液体は不揮発性で高温にすると分解してしまうため、定常的な加熱による気化を利用したクラスター形成は不可能である。そこでレーザー脱離法を用いイオン液体クラスターを生成させることを試みた。

【実験】サンプルは、カチオンが 1-butyl-3-methylimidazolium (Bmim⁺)、アニオンは BF₄⁻、X⁻(X=Cl,Br,I)など数種類のイオン液体を用いた。イオン液体自体は近紫外・可視光を吸収しないため、この波長域に吸収を持つ物質(マトリクス剤)を混合した。マトリクス剤には、Fe₂O₃ ナノ粒子を glycerol 中に混合した



もの(50g/l)を用いた。イオン液体とマトリクス剤は約 1:1(体積)の割合で混合しサンプル板に薄く塗布し乾燥させた。飛行時間型質量分析器のイオン加速電極間に設置したサンプルに、Nd:YAG レーザーの第二高調波(532nm、100~1000 μJ/pulse)を照射し、脱離したイオンを測定した。クラスターの構造は Gaussian03 を用いて計算した。

【結果】 図 1 に[Bmim][BF₄]のポジティブイオン質量スペクトルを示す。最も大きなピークは[Bmim]⁺でこのピーク値を 100 とした。またブチル鎖が解離した methylimidazolium⁺(Im⁺)も観測された。イオン液体クラスターは、[Bmim]₂[BF₄]⁺クラスターが観測されたが、これより大きなクラスターは観測されなかった。図 2 はサンプル調整、レーザー強度を同条件にしたときの[Bmim]Cl (図 2(a))と[Bmim]I (図 2(b))

のポジティブイオン質量スペクトルである。縦軸は、[Bmim]⁺の強度を 100 とした。

図 2 のいずれの試料からも[Bmim]₂X⁺(X=Cl,I)が観測されたことから[Bmim]₂Cl⁺クラスターを B3LYP/6-31G+(d,p)で構造最適化計算し、図 3 に示す結果を得た。ハロゲン化物イオンを 2 つの Bmim⁺が

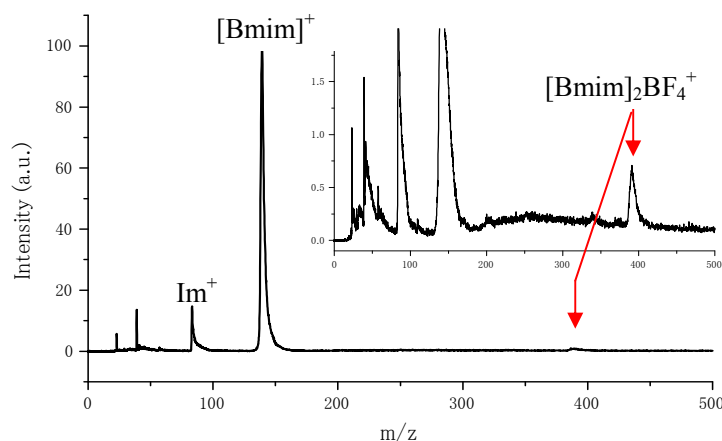


図 1 [Bmim][BF₄] の質量スペクトル

挟み込む構造となり、結合長からイミダゾール環 2 位炭素上の水素と X⁻が水素結合し、またアルキル鎖上の水素とも水素結合していることがわかる。図 2 から、イオン液体由来のイオンシグナル ([Bmim]⁺及び Im⁺の強度の和) に対するイオン液体クラスター [Bmim]₂X⁺の強度の比をとると [Bmim]₂Cl⁺は 2.1%、[Bmim]₂I⁺は 0.5%となった。またほぼ同じ条件で測定した [Bmim]Br では [Bmim]₂Br⁺の相対強度は 0.8%となり、強度比は Cl⁻>Br⁻>I⁻となった。ハロゲン化物イオンを有するイオン液体ではこの水素結合能

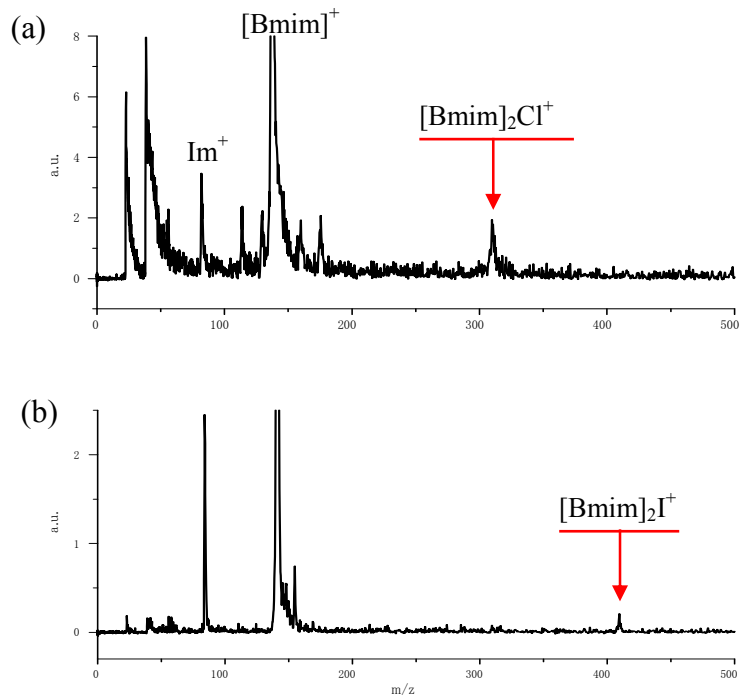


図2(a)[Bmim]Cl 及び (b)[Bmim]I の質量スペクトル

は Cl⁻>Br⁻>I⁻の順となることが知られており、強度比と同じ傾向が見られる。イオン液体の脱離及びクラスター生成過程においてイオン液体の水素結合能が重要であると推測される。

一方、ネガティブイオンの質量スペクトルでは、マトリクス剤 Fe₂O₃ や glycerol に由来するピークが多く観測された。その一例として図 4 に [Bmim]Cl と [Bmim]I を混合したサンプルの質量スペクトルを示す。Cl⁻や I⁻の他に Fe₂O₃(glycerol)_n⁻(n=0~3)クラスターが形成されていることがわかる。しかしながら、イオン液体クラスターやイオン液体とマトリクス剤とのクラスターは観測されなかった。このことからマトリクス剤由来のクラスターに比べ、イオン液体のクラスター形成があまり効率的に進まないことが示唆される。

本講演では、他のマトリクス剤を用いたときの質量スペクトルの変化や、サンプルの温度変化によるクラスター生成への影響などについて発表する予定である。

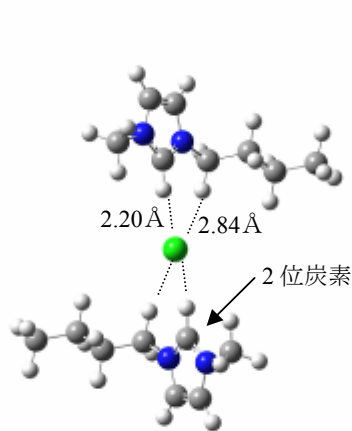


図3 [Bmim]₂Cl⁺の最適化構造

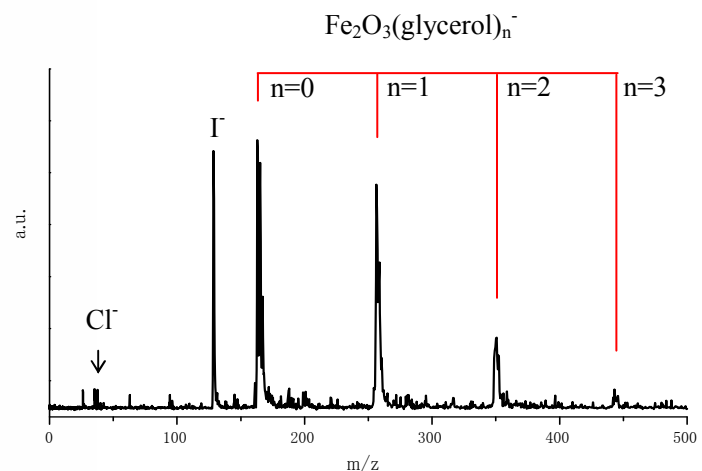


図4 [Bmim]Cl/[Bmim]I 混合物のネガティブイオン質量スペクトル