

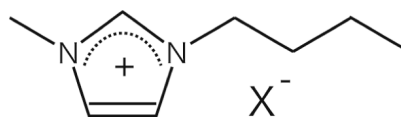
低振動数ラマン分光法を用いたイオン液体溶液構造の研究

(東大院理) ○岡島 元、濱口 宏夫

【序】

イオン液体はイオンのみから構成される液体であり、反応溶媒及び機能性材料として近年注目を集めている新規の物質群である。非常に低い蒸気圧や高温での安定性など、イオン液体の独特な物性は何らかの特徴的な溶液構造に由来すると推察されるが、溶液構造についての十分な知見はまだ得られていない。イオン液体の溶液構造を解明することは、基礎化学的にも応用化学的にも興味深い事柄であると言える。

我々は、イオン液体の溶液構造についてイオン間相互作用という切り口から知見を得るべく、この物質を低振動数ラマン分光法によって分析した。本研究ではブチルメチルイミダゾリウム系 (bmimX : 図1参照) のイオン液体について、低振動数ラマンスペクトルを測定し、 110cm^{-1} 近傍にラマンバンドがあることを発見した。我々は、この低振動数バンドについて、他の分子内振動バンドの強度との比較、振動数計算との比較、固体のスペクトルとの比較などを行い、このバンドがどのような振動モードに由来するかを考察した。

図 1 bmimX の構造式(X=Cl,Br,PF₆,BF₄)

【実験】

イオン液体 bmimCl, bmimBr, bmimPF₆, bmimBF₄ は当研究室で合成、精製を行って測定に用いた (bmimCl 及び bmimBr の融点は室温以上であるが、加熱して放置すると過冷却液体となるので、室温・液体状態で測定を行った)。bmimCl については固体状態のラマンスペクトルも測定し、液体のスペクトルとの比較に用いた。

ラマンスペクトルは、光源として Ar⁺ イオンレーザー (515nm) を用い、分光器として NR-1800 (JASCO) の分光器部分を改良したトリプルモノクロメータを、検出器として光電子増倍管 R649 (浜松ホトニクス株式会社) をペルチェ冷却して用いた装置で測定した。

スペクトルの比較のため bmim⁺ の構造最適化および振動数計算 (B3LYP/6-311+G**) を Gaussian03 で行った。

【結果・考察】

bmimCl (過冷却液体状態) のラマンスペクトルを図 2 (a) に示す。 200cm^{-1} 付近でスペクトルが連続でないのは、独立に測定した二つのスペクトルを規格化して接続しているからである。実測のスペクトルからレイリー散乱光のすそを引いた差スペクトルと、bmim⁺ の振動数-ラマン強度の計算値とを比較した (図 2 (b))。 110cm^{-1} をピークとして低振動数ラマンバンドが存在することが分かり、その強度はカチオン内部の振動に帰属される 1022cm^{-1} 、 600cm^{-1} などのバンドに比べて数十倍大きいということが分かったが、カチオンの振動数計算からは対応するバンドは見られなかった。そのためこの低振動数バンドは bmim⁺ 単体の内部振動モードに由来するとは考えにくいバンドである。

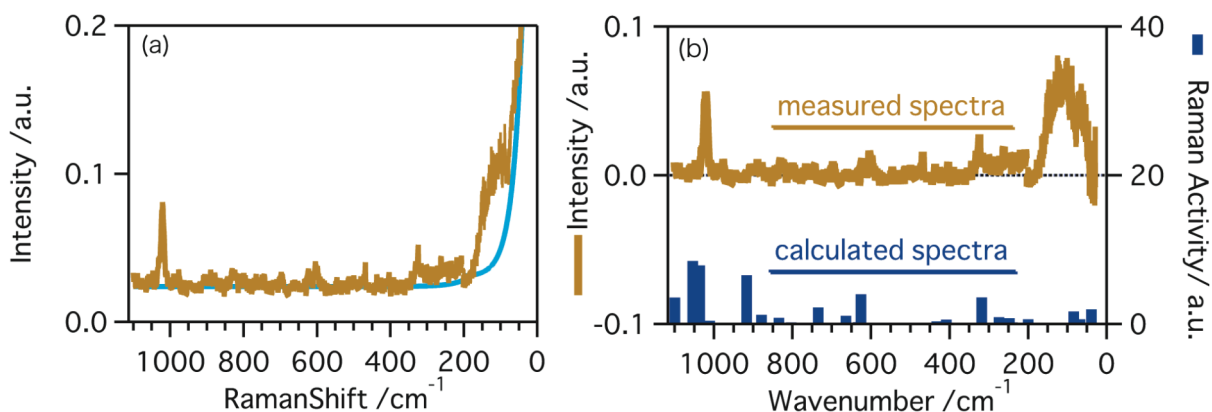


図2 bmimClのラマンスペクトルとbmim⁺の振動数計算結果

(a) 実測スペクトル

(b) (a)からフィットしたレイリー散乱光(青線)を引いたスペクトルと計算値

bmimCl を固体状態で測定した低振動数ラマンスペクトルと、液体状態のスペクトルとを比較したものが図3である。固体スペクトル中の200cm⁻¹以下の低振動数領域にみられる各々の鋭いピークは、格子振動によるものだと考えられる。従って、もしイオン間相互作用に由来する振動モードが測定できたとすれば、それらは同様にこの領域にピークをもつであろうと考えられる。また、333cm⁻¹の分子内振動バンドとの強度比を比較すると、格子振動のラマン強度は非常に大きいことが分かる。液体状態のラマンスペクトルにおける低振動数バンドを、固体中の格子振動に近いモードと仮定すれば、そのピークの位置とラマン強度の大きさを説明できると思われる。

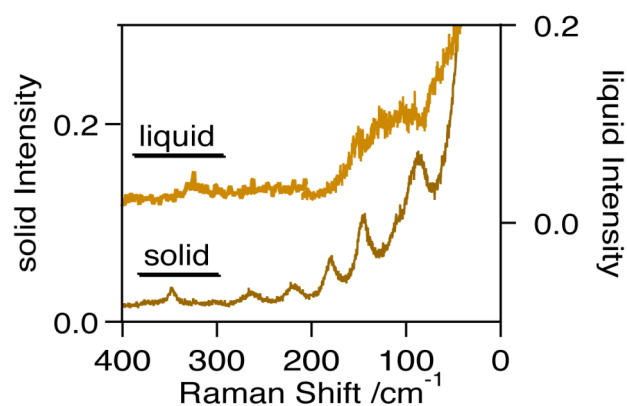


図3 bmimCl 固体と液体のスペクトルの比較

アニオンの種類を変えた場合の低振動数スペクトルの様子を図4(a)に示す。先と同様にして差をとったスペクトルを(b)に示す。これらのスペクトルはすべて1022cm⁻¹の分子内振動バンド強度が同じ大きさになるように規格化してある。bmimCl と似た形状をした低振動数バンドがどのbmimXのスペクトル中にも存在し、アニオンにあまり依存していないことが分かる。

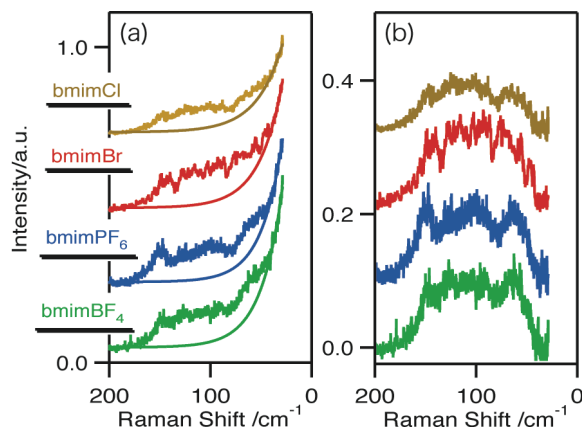


図4 bmimX の低振動数スペクトル

以上の考察から、本研究で発見された110cm⁻¹の低振動数バンドはbmimX系イオン液体のイオン間の、主としてカチオン由来の、振動モードであるということが示唆される。

イオン液体の物性の違い、あるいは温度条件など置かれた環境の違いと、バンド形状の違いの相関を分析することで、今後イオン液体の溶液構造について有意義な知見が得られると期待できる。