

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750010

研究課題名（和文） イオン液体の蒸発機構の解明

研究課題名（英文） Vaporization mechanism of room temperature ionic liquids

研究代表者

赤井 伸行（AKAI NOBUYUKI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：50452008

研究成果の概要（和文）：加熱蒸発させた難揮発性のイオン液体をネオンガスと混合直後に急速冷凍凍結させることにより，孤立したイオン液体の赤外吸収スペクトルの測定に成功した。高精度の量子化学計算を用いたスペクトル解析から，気相におけるアニオン - カチオンイオン対構造を決定した。その結果，イオン液体によって気相と液相でイオン対構造が同じものと異なるものがあることが判明した。

研究成果の概要（英文）：Thermally vaporized room temperature ionic liquids were isolated in cryogenic neon matrices, and then their IR spectra were measured. Analyzing the observed IR spectra with aids of high-level quantum chemical calculations resulted in determination of anion-cation ion-pair structures of room temperature ionic liquid in the gas phase. It is found that a kind of ionic liquid has different ion-pair structures between the gas and liquid phases.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：分子構造

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は水やメタノールなど一般的な溶媒と異なり，特異な溶解性や電気伝導性，不揮発性などの物性を持つことが明らかになってきている。そこで，現在様々な基礎・応用分野においてイオン液体の利用が始まりつつある。しかし，イオン液体がなぜ塩にもかかわらず常温付近で液体状態であるのかさえわかっていない。分子物性は分子の構造やその電子状態によって説明されること

が多いが，疎水部分，親水部分，電荷，アルキル鎖コンホメーションを持つイオン液体の構造は非常に複雑であるため，ほとんどわかっていない。特殊な測定によって，気液界面ではアルキル鎖が気相に突き出た構造をとること，バルクでは疎水部分と親水部分がそれぞれ集合してドメイン構造を形成すると報告されている。しかしながら，構造的自由度の多いイオン液体の幾何学的な構造は理論計算で予想されるだけで実験的には

ほとんどわかっていなかった。イオン液体の構造が実験的に同定できなかった理由は、すべてのイオン液体が不揮発性であると考えられてきたためである。通常、分子構造の決定は孤立分子の分光測定によって行うために、気体にならないイオン液体の分光的な構造決定は行われてこなかった。

転機は 2006 年に減圧蒸留可能な数種類のイオン液体が発見されたことである。この発見により、気相イオン液体の研究はようやく開始され、蒸発エンタルピーなど熱力学的パラメータが実験的に求められるようになった。高性能な質量分析法を用いた研究によって、加熱気化したイオン液体はカチオンとアニオンが 1 対 1 で中性のイオン対となって気相に存在することが示されるなど飛躍的に気相研究が進んでいる。しかしながら、当研究以外の研究グループでは幾何構造の決定までには至っておらず、イオン液体の物性を理解するうえでも、実験的にできる限り多くのイオン液体の構造決定を行うことが求められていた。

## 2. 研究の目的

本研究では、後述の低温希ガスマトリックス単離法を用いて加熱気化したイオン液体を安定に補足し、単離したイオン対の振動スペクトルを測定することを試みた。また、高精度の量子化学計算を導入することで、気相イオン対の構造決定を目的とした。さらに、マトリックス単離スペクトルと液相スペクトルを比較することで、液相におけるイオン対構造を予想し、気相の構造と対応させることで、イオン液体の蒸発機構を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

これまでの研究から 5 員環イミダゾリウムカチオン、6 員環ピリジニウムカチオンと Tf2N (Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) アニオンなどからなるイオン液体は真空下で加熱蒸発可能とわかっていたので、これら 10 種類のイオン液体を試料として用いた。また、OTF(trifluoromethanesulfate) アニオンなども用いた。

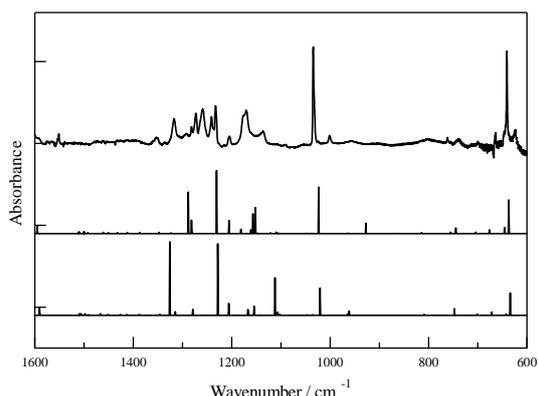
イオン液体試料を本研究で新たに作成した加熱蒸発源に詰め、真空チャンバーに設置した。蒸発温度まで加熱し、イオン液体を気化させながらネオンガスと混合させ、約 6 K の CsI 基板上に沈着させ、イオン液体/ネオンマトリックスを作成した。作成したマトリックス試料の赤外分光計測を行った。

また、東京工業大学情報センタースーパーコンピュータ (TSUBAME) を用いた高精度量子化学計算を行い、理論スペクトルと実測スペクトルを合わせて解析することによって、蒸発したイオン液体のイオン対構造を決定した

## 4. 研究成果

### (1) [Emim][OTf]のイオン対構造

以前の系では分子サイズの問題から困難だった高精度の量子化学計算を適用して、加熱蒸発させた [Emim][OTf] のイオン対構造を決定することができた。以前に報告した [Emim][Tf2N] などでは、基底関数の不足から、実測値と理論値の一致が見られなかったが、本研究ではじめて理論値と計算値が一致し、蒸発イオン液体のイオン対幾何構造が初めて証明された。図 1 に測定した IR スペクトルと計算値を示す。



実験値と計算値を比較すると、680 cm<sup>-1</sup> および 1050 cm<sup>-1</sup> の強いバンドは精度よく再現されていることがわかる。また 1200 cm<sup>-1</sup> 付近の C-F および S=O 伸縮振動の再現性には未だ精度不足であった。構造 B が最安定構造であり構造 A より 1.4 kJ mol<sup>-1</sup> 安定であるが、構造 A の計算スペクトルは実測スペクトルを再現していることから、加熱気化した [Emim][OTf] は構造 A のイオン対を形成していることがわかる。量子化学計算によって最適化された構造 A および構造 B のイオン対構造を図 2 に示す。構造 A は SO<sub>3</sub> 基のみカチオンに接し、電荷分布をイオン対の内側に配置した構造のため、イオン対間の相互作用が比較的弱く構造 B より気化しやすいと推測される。

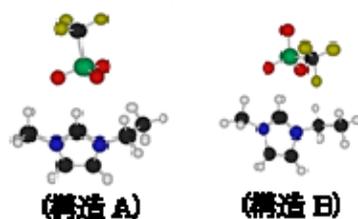


図 2 [Emim][OTf] の安定構造

### (2) [Epy][Tf2N] および [Empy][Tf2N]

六員環構造を持つピリジニウム系カチオンと Tf2N アニオンの構造に関する研究を行った。これまでに用いたイミダゾリウム系カチオンは 2 位の炭素に結合した水素原子上に正

の電荷が局在化しており、この C(2)-H とアニオン間の相互作用が強く構造に現れていた。そこで、正の電荷分布に偏りの小さいピリジニウム系カチオンを用いて、安定イオン対構造と蒸発機構の違いについて検討した。

実験は[Emim][OTf]同様に作成した加熱蒸発源に試料を設置し、蒸発させながらネオンガスと混合し、冷却した CsI 板に沈着させマトリックス単離試料とした。

測定したスペクトルを図 3 に示した。これまでの系と異なり、単離状態のスペクトルとバルク状態のスペクトルが類似していた。特に、既報の[Emim][Tf2N]で大きなシフトが見られた SNS 伸縮振動や SO 伸縮振動のシフトが見られなかった。量子化学計算による再現性も高く、[Epy][Tf2N] および [Empy][Tf2N] は液体の安定構造を保ったまま蒸発することが明らかとなった。

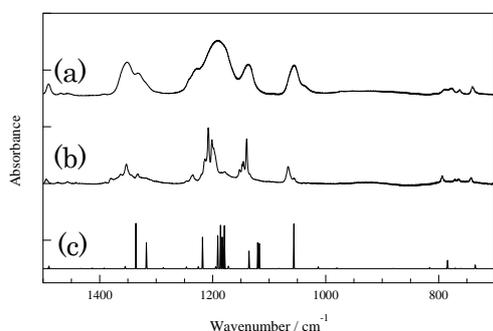


図 3. [Epy][Tf2N]の IR スペクトル：室温液体(a)、マトリックス単離(b)、シミュレーション(c)

ここで明らかとなった[Epy][Tf2N]のイオン対構造を図 4 に示した。この構造はアニオンが有する 4 つの酸素原子がカチオンの水素原子との間で水素結合を形成している特徴がみられた。尚、B3LYP/6-311++G(3df,3pd)レベルの計算では最安定構造体は 3 つの酸素原子の水素結合体であったが、最安定構造体では実測スペクトルを完全には再現できな

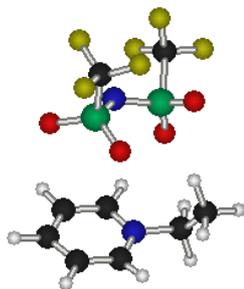


図 4. [Emp][Tf2N]の安定構造

った。しかしながら、エネルギー差がわずかなこととスペクトルパターンが類似しているために、イオン対構造のより詳細な議論には更なる高精度の計算が必要であると考え

られる。また、[Empy][Tf2N]でも同様の 4 酸素原子-水素原子間の水素結合構造体で実測スペクトルの再現ができています。

### (3) プロトン性イオン液体の蒸発機構

酸と塩基の混合で形成されるプロトン性イオン液体の蒸発機構にも着目した。これまでの報告では、プロトン性イオン液体は蒸発時にプロトンがカチオンからアニオンへ移動して元の酸と塩基として蒸発するとされてきたが、強酸-強塩基の組合せではその限りではないことを発見した。この研究に関しては H24 以降の研究課題として、引き続き検討を行っている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 4 件)

Y. Miyake, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, "Hydrodynamic interpretation on the rotational diffusion of peroxyamine disulfonate solute dissolved in room temperature ionic liquids as studied by electron paramagnetic resonance spectroscopy." J. Phys. Chem. A 115, 6347-6356 (2011). 査読有

N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, "Ion-pair structure of vaporized ionic liquid studied by matrix-isolation FTIR spectroscopy with DFT calculation: A case of 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate" J. Phys. Chem. A 114, 12662-12666 (2010). 査読有

A. Kawai, D. Kawamori, T. Monji, T. Asaka, N. Akai, K. Shibuya, "Photochromic Reaction of a Novel Room Temperature Ionic Liquid: 2-Phenylazo-1-hexyl-3-methylimidazolium Bis(pentafluoroethylsulfonyl)amide" Chem. Lett. 39, 230-231 (2010). 査読有

T. Asaka, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, "Photochromism of 3-butyl-1-methyl-2-phenylazoimidazolium in room temperature ionic liquids" J. Photochem. Photobiol. A 209, 12-18 (2010). 査読有

[学会発表](計 20 件)

小倉隆宏, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦 「ピリジニウム系イオン液体の電子遷移エネルギーに対する溶媒効果」(第 9 2 回日本化学会春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 25 ~ 28 日)

堀川真美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦 「マトリックス単離赤外分光法を用いたイオン液体蒸発機構の研究」(第 9 2 回日本

化学会春季年会、慶應義塾大学、2012年3月25～28日)

堀川真美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>アニオンを含むイオン液体の赤外分光法を用いたイオン対構造研究」(第5回分子科学討論会 2011, 札幌コンベンションセンター(北海道) 2011年9月20日～23日)

菊池仁美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「イオン液体中におけるメチレンブルー三重項のヨウ化物イオンによる消光ダイナミクス」(第5回分子科学討論会 2011, 札幌コンベンションセンター(北海道) 2011年9月20日～23日)

小倉隆宏, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「ピリジニウム系イオン液体におけるカチオン-アニオン間の電荷移動遷移」(第5回分子科学討論会 2011, 札幌コンベンションセンター(北海道) 2011年9月20日～23日)

文字群生, 秀森丈寛, Schamel Debora, 塩崎雄大, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「イオン液体中の三重項消光で生じた O<sub>2</sub>(1 g)の生成と緩和ダイナミクス」(第5回分子科学討論会 2011, 札幌コンベンションセンター(北海道)2011年9月20日～23日)

堀川真美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「プロトン性イオン液体の蒸発機構」(第5回分子科学討論会 2011, 札幌コンベンションセンター(北海道)2011年9月20日～23日)

河森大樹, 文字群生, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「フェニルアゾ置換基をもつイオン液体の光および熱異性化反応」(2011年光化学討論会, 宮崎市河津コンベンションエリア(宮崎) 2011年9月6日～8日)

Monji Tomoo, Hidemori Takeshi, Schamel Debora, Akai Nobuyuki, Kawai Akio, Shibuya Kazuhiko「Relaxation of O<sub>2</sub>(1 g) in room temperature ionic liquids」(第27回化学反応討論会, 東京工業大学(東京), 2011年6月8日～10日)

小倉隆宏, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「イオン液体蒸気の電子吸収スペクトル :1-ethyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide」(第91回日本化学会年会, 神奈川大学(神奈川), 2011年3月26日～29日)

三宅祐輔, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦, 小口真一, 北爪智哉「イオン液体中における peroxyamine disulfonate の異方回転に対する溶質・溶媒間クーロン相互作用の影響」(第49回電子スピンスイエンズ学会, 名古屋大学(愛知), 2010年11月11日～13日)

Yusuke Miyake, Nobuyuki Akai, Akio Kawai, Kazuhiko Shibuya, Shinichi Koguchi and Tomoya Kitazume「Anisotropic Rotational Motion of Nitroxide Radical in Room Temperature Ionic Liquids Studied by CW

EPR Spectroscopy」(Asia-Pacific EPR/ESR Symposium, Jeju, Korea, 2010年10月10日～14日)

小倉隆宏, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「イミダゾリウム系イオン液体蒸気の紫外域レーザー吸収スペクトル」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

文字群生, 秀森丈寛, Schamel Debora, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「イオン液体中の一重項酸素発光スペクトル(a<sup>1</sup>g X<sub>3</sub>g<sup>-</sup>)」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

三宅祐輔, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦, 小口真一, 北爪智哉「イオン液体中における常磁性溶質の回転異方性に関する EPR 分光-特に溶質・溶媒間相互作用に着目して-」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

河合明雄, 文字群生, 塩崎雄大, 赤井伸行, 渋谷一彦「イオン液体中の酸素分子による励起状態緩和ダイナミクス」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

堀川真美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「ピリジニウム系イオン液体のマトリックス単離赤外スペクトル」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

赤井伸行, 堀川真美, 河合明雄, 渋谷一彦「赤外分光法と量子化学計算を用いたイオン液体の構造決定」(第4回分子科学討論会, 大阪大学豊中キャンパス(大阪), 2010年9月14日～17日)

河森大樹, 浅香亨, 文字群生, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦「フェニルアゾ系フォトクロミックイオン液体の熱異性化反応」(2010年光化学討論会, 千葉大学(千葉), 2010年9月8日～10日)

赤井伸行, 小倉隆宏, 河合明雄, 渋谷一彦「マトリックス単離赤外分光法による気化可能なイオン液体の構造研究」(第10回分子分光研究会, 東京工業大学(東京), 2010年5月14日～15日)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemistry.titech.ac.jp/~shibuya/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

赤井 伸行 (AKAI NOBUYUKI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号: 50452008

(2)研究分担者  
( )

研究者番号：

(3)連携研究者  
( )

研究者番号：