

# 論文題目 “Liquid Structure of Imidazolium-Based Ionic Liquids Studied by Vibrational Spectroscopy”

(「振動分光法を用いたイミダゾリウム系イオン液体の液体構造研究」)

氏名 小澤 亮介

[1. 序] 近年、イオン液体はイオンのみから構成される新しい種類の液体として、基礎、応用の両面から注目を集めている。イオン液体はイオンのみから構成されるため、通常の分子液体とは異なった独自の液体構造が存在する可能性がある。イオン液体の新規な性質、物性を理解する上でも構造化学的研究は重要であるが、その液体構造に関する報告は殆どないのが現状である。

本研究では、イオン液体を構成する代表的なカチオンであるアルキルメチルイミダゾリウム  $[C_n\text{mim}]^+$  (図1) に関して、ラマンスペクトルの測定を行った。結晶構造解析による構造との比較や、密度汎関数法による振動数計算との比較を行った結果、イオン液体中にはアルキル基の内部回転

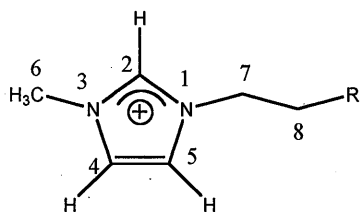


図1  $[C_n\text{mim}]^+$ の構造式

に由来する複数の  $[C_n\text{mim}]^+$  の異性体が存在することが明らかになった。また、常温イオン液体であるアルキルメチルイミダゾリウムテトラフルオロボロ酸 ( $[C_n\text{mim}]\text{BF}_4$ ) について、各回転異性体に帰属される振動バンドの面積強度比を温度の逆数に対してプロットすることで、各異性体間のエンタルピー差の定量的な見積もりを行い、イオン液体の液体構造やイオン液体の物性に対するアルキル鎖の役割について検討した。

[2. 実験] イオン液体を構成するカチオンとしてアルキルメチルイミダゾリウム ( $[C_n\text{mim}]^+$ ; 図1参照。nはアルキル鎖の炭素数)を、アニオンとしてテトラフルオロホウ酸イオン ( $\text{BF}_4^-$ )、塩化物イオン、臭化物イオンなどを用いた。これらの試料は自身で合成、精製して用いた。ラマンスペクトルの測定は当研究室で製作したアルゴンイオンレーザー (514.5 nm)、差分散型のフィルターを備えた分光器、検出器として液体窒素冷却の CCD カメラを用いた装置で行った。密度汎関数法による振動数計算は Gaussian98 あるいは Gaussian03 を利用し、カチオン単体のみの構造で構造最適化した後、振動数計算を行った。

### [3. 結果と考察]

#### (1) ブチルメチルイミダゾリウム系イオン液体の構造

当研究室の林によって行われた実験により、イオン液体を構成する代表的なカチオンであるブチル

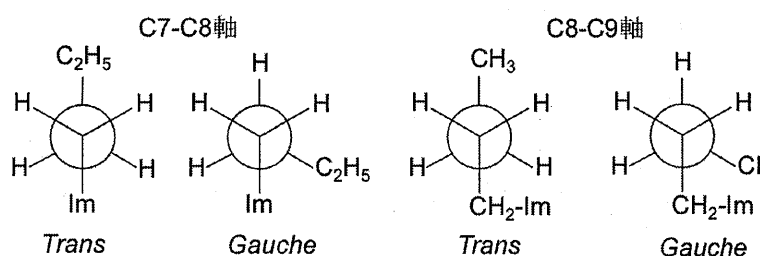


図2 ブチル基のコンホメーション

ルメチルイミダゾリウム ( $[\text{bmim}]^+$ ) において、塩化ブチルメチルイミダゾリウム ( $[\text{bmim}]\text{Cl}$ ) の二種の結晶多形が明らかになっている。それぞれの結晶多形において、カチオンのブチル基のコンホメーションが異なる二種の構造が

存在する (図2)。ブチル基のコンホメーションは

$[\text{bmim}]\text{Cl}$  の Crystal(1) においては  $\text{C}_7\text{-C}_8$ 、 $\text{C}_8\text{-C}_9$  がともに *trans* (TT)、 $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(2) においては  $\text{C}_7\text{-C}_8$  炭素が *gauche*、 $\text{C}_8\text{-C}_9$  炭素が *trans* (GT) であった。図3に、この二つの結晶のラマンスペクトルを常温イオン液体である  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  のスペクトルとともに示す。二つの異なるカチオン構造のラマンスペクトルにおける顕著な相違は、 $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(1) で  $625\text{ cm}^{-1}$ 、 $730\text{ cm}^{-1}$ 、 $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(2) で  $500\text{ cm}^{-1}$ 、 $603\text{ cm}^{-1}$ 、 $701\text{ cm}^{-1}$  に現れるバンドである。液体である  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  のスペクトルには、これらのバンドが共に現れている。これらの特徴的なラマンバンドの帰属を行うため、ブチル基のコンホメーションが TT および GT の  $[\text{bmim}]^+$  に関して、Gaussian98 によって構造最適化後、振動数計算を行った。結

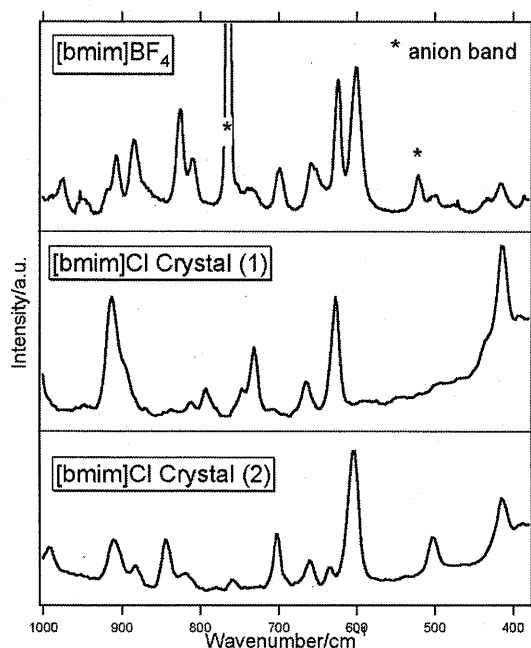


図3  $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(1), Crystal(2),  $[\text{bmim}]\text{BF}_4$  のラマ

果を図4に示す。計算結果は実測のラマンスペクトルをよく再現している。 $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(1) の  $625\text{ cm}^{-1}$ 、 $[\text{bmim}]\text{Cl}$  Crystal(2) の  $603\text{ cm}^{-1}$  のバンド、および Crystal(1) の  $730\text{ cm}^{-1}$  のバンドと Crystal(2)

の  $701\text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ類似のイミダゾリウム環の振動に帰属される。これらの振動数の違いは  $C_8$  炭素における  $CH_2$  の横揺れ振動とのカップリングの程度の相違に由来する。また、Crystal(2) に現れる  $500\text{ cm}^{-1}$  のバンドはブチル基の骨格変角振動に対応している。従って、Crystal(1) と Crystal(2) のラマンスペクトルの違いが、結晶内の環境の相違によるものではなく、カチオンの構造の相違すなわちブチル基のコンホメーションの相違によるものであることが結論できる。そして、 $C_7$ - $C_8$  炭素でのコンホメーションは、 $500\sim 730\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドによって区別することができる。結晶でのカチオンには二種類の構造があることが明らかになった現在、イオン液体の液体状態でのカチオンの構造に興味を持たれる。図4にはイオン液体  $[bmim]BF_4$  のラマンスペクトルも示してあるが、

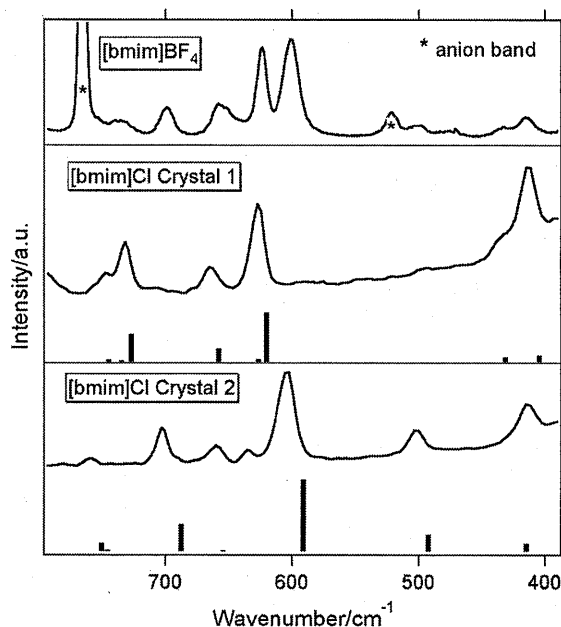


図4  $[bmim]Cl$  のラマンスペクトル (実線) と、計算による対応するコンホメーションでの  $[bmim]^+$  のラマンスペクトル (棒)

$[bmim]BF_4$  のラマンスペクトルでは  $500\sim 730\text{ cm}^{-1}$  付近のバンドは  $[bmim]Cl$  の Crystal(1)、Crystal(2)のスペクトルを重ね合わせたものに酷似している。これはイオン液体中では  $C_8$ - $C_9$  結合のまわりでアルキル鎖のコンホメーションの *trans* 型と *gauche* 型が混在していることを示唆している。次に、アルキル鎖の長さを変化させた場合のカチオンの構造を検討する。図5に示した図が  $[C_nmim]BF_4$  ( $n=3\sim 10$ ) のラマンスペクトルである。ここでも  $500\sim 730\text{ cm}^{-1}$  のキーバンドの存在から、 $n=3\sim 10$  において  $C_7$ - $C_8$  結合まわりの回転異性体がイオン液体中で混在することが分かる。 $n=2$  の場合は  $C_9$  炭素が存在しないため、 $C_7$ - $C_8$  が *gauche* 的なカチオンのバンドのみ現れている。 $602\text{ cm}^{-1}$  (*gauche*) および  $625\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) のバンドの強度を比べると、アルキル鎖の炭素数が大きくなるにつれ、

$625\text{ cm}^{-1}$  のバンドが相対的に大きくなっており、この結果はアルキル鎖が伸びるにしたがって *trans* 体の割合が増加することを示唆している。以上の結果により、イオン液体中の  $[C_nmim]^+$  において、アルキル鎖のコンホメーション異性が一般的な性質であり、アルキル鎖の長さによってそれぞれの異性体の存在比が変化することが明らかになった。

## (2) 回転異性体間のエネルギー差

$602\text{ cm}^{-1}$  と  $625\text{ cm}^{-1}$  のバンドはそれぞれ  $C_7$ - $C_8$  軸まわりの回転異性体に帰属される。これらのラマンバンドの温度依存性を示したのが図6である。*gauche* 体と *trans* 体のバンドの強度比の対数を温度の逆数 ( $1/RT$ ) に対してプロットした場合、このプロットの傾きは  $C_7$ - $C_8$  軸回りの *trans* 体、*gauche* 体間のエンタルピー差に対応する。それぞれのイオン液体における  $C_7$ - $C_8$  軸回りの *trans* 体、*gauche* 体間のエンタルピー差をまとめたものが表1である。 $[C_{10}mim]BF_4$  といったアルキル鎖の長さが長いものに

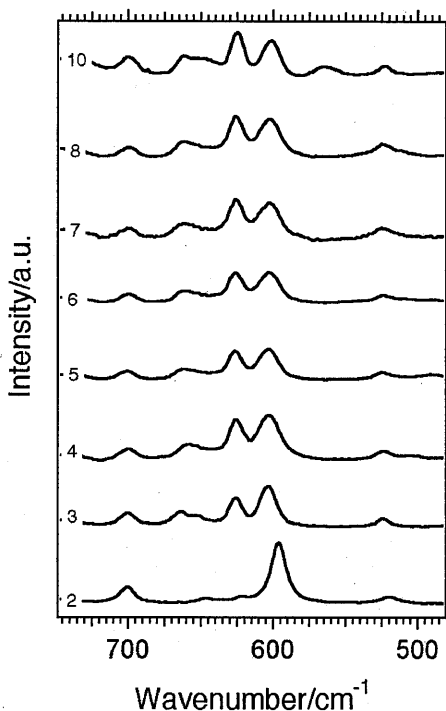


図5 [C<sub>n</sub>mim]BF<sub>4</sub> のラマンスペクトル(図中左の数字はアルキル鎖の長さ n)

エンタルピー差が小さい結果、複数のコンホマーが存在することで結晶化を阻害し、ガラス転移が起こりやすいという性質に結びついていると考えられる。[C<sub>10</sub>mim]BF<sub>4</sub> を除いて実測のエンタルピー差がアルキル鎖の長さによって変化することから、このエンタルピー差はカチオン単独の回転異性体間のエンタルピー差に対応するとは考えにくく、アニオンや他のカチオンとの集団的な相互作用(液体中での部分構造)が反映されていることが示唆される。部分構造のモデルとして結晶中での構造に類似の構造が考えられる。

これらの実験結果から、イオン液体中にはアルキル鎖の内部回転に由来する回転異性体が複数存在すること、また、その異性体間のエンタルピー差のアルキル鎖依存性が明らかになった。その結果として、イオン液体がイオンから構成されているため、従来の分子液体とは異なる部分構造を持つ可能性が示唆された。

表1 [C<sub>n</sub>mim]BF<sub>4</sub> のコンホマー間(C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>軸)のエンタルピー差 (*gauche-trans*)

	$\Delta H$ (kcal/mol)	融点(°C)	ガラス転移温度(°C)
[C <sub>3</sub> mim]BF <sub>4</sub>	-0.1±0.02	×	-13.9
[C <sub>4</sub> mim]BF <sub>4</sub>	0.01±0.02	×	-71.0
[C <sub>5</sub> mim]BF <sub>4</sub>	0.02±0.07	×	-88.0
[C <sub>6</sub> mim]BF <sub>4</sub>	-0.01±0.05	×	-82.4
[C <sub>8</sub> mim]BF <sub>4</sub>	0.09±0.04	×	-78.5
[C <sub>10</sub> mim]BF <sub>4</sub>	0.19±0.05	-4.2	×

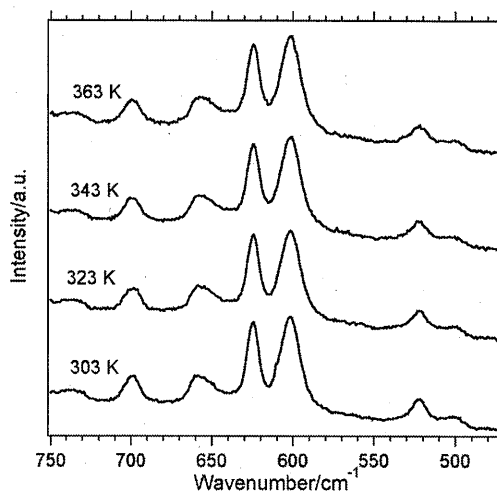


図6 [bmim]BF<sub>4</sub> のラマンスペクトルの温度依存性

関しては、エンタルピー差は実験誤差に対して有意に大きくなっている。[C<sub>n</sub>mim]BF<sub>4</sub> は n=10 の時には結晶化するものの、n=3,4,5,6,8 の時には結晶化せずにガラス転移を起こすことが知られている。表1から明らかなように、[C<sub>10</sub>mim]BF<sub>4</sub> ではコンホマー間の