

論文内容の要旨

ブチルメチルイミダゾリウムをカチオンとする

イオン液体の液体構造の研究

(Study on liquid structure of

butylmethylimidazolium-based ionic liquids)

林 賢

{序} イオン液体は、イオンだけで構成され常温で液体となる一連の化合物である。通常の塩とは異なりイオンのみから構成されるにもかかわらず常温で液体になり、物理化学的に大変興味もたれる。また、イオン液体中には分子液体と異なりクーロン相互作用が存在し、これまでにない液体構造をしていると可能性がある。このよう

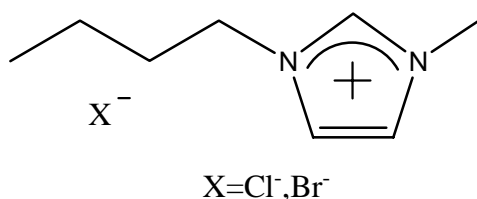


図 1 bimimClとbimimBrの構造式

に新規な液体としての基礎研究が始まったばかりであり、様々なカチオン、アニオンの組み合わせからなる多様なイオン液体が調べられている。最も代表的なイオン液体のカチオンに、ブチルメチルイミダゾリウムがある。本研究ではこのカチオンに注目し、アニオンをハロゲンイオンとする典型的なイオン液体である bimimCl (1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride)と bimimBr (1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide) (図 1) を試料として用いた。私は、ラマンスペクトルと粉末 X 線パターンにより、bimimCl が bimimCl Crystal(1)と bimimCl Crystal(2)の結晶多形があることを見出した。一方、bimimBr の結晶形は一つであった。そこで、これらの結晶について結晶構造とラマンスペクトルの関係を明らかにするため、結晶の単結晶 X 線構造解析とラマンスペクトルの測定を行なった。さらに、ラマン分光を用いて結晶から液体への融解過程の構造変化を観測し、結晶と液体の構造の関係について検討した。これらの結果から、イオン液体の液体構造についての仮説を立て、その仮説をもとにすることで磁石に反応する液体である磁性イオン液体 bimim[FeCl₄]の発見につながった。本論文では、第一章はイオン液体について、bimimCl の液体構造に関することが主題であり第二章から第五章に記述した。第六章に磁性イオン液体 bimim[FeCl₄]について記述した。

{実験} はじめに試料である bmimCl と bmimBr をメチルイミダゾールとクロロブタンまたはプロモブタンから合成した。bmimCl の融点は約 67 であり、bmimBr の融点は約 70 であり室温では固体となる。この二つの物質は吸湿性が高いため封入などの操作は乾燥窒素に置換したグローブボックス中で行った。アセトニトリルを溶媒として飽和溶液を冷却し単結晶を作製した。結晶の形は Crystal(1)が平板状で、Crystal(2)と bmimBr が針状であった。約 0.5 mm 角にカットした結晶をガラスキャピラリーに封入し X 線結晶構造解析を行った。X 線結晶構造解析には CCD 単結晶 X 線構造解析装置 MERCURY CCD system (Rigaku) を用いた。

また、融解過程の測定用の試料も同様にグローブボックス中で結晶を約 0.5 mm 角くらいの大きさにカットしてキャピラリーに封入した。キャピラリーに封入した結晶を室温から約 72 まで数秒で素早く加熱し、融解過程を観察しながら 1 分ごとのラマンスペクトルを測定した。対照実験として有機化合物で融点が 65 の DPA (diphenylacetylene)の結晶を用いて同様に約 0.5 mm 角くらいの大きさにカットしてキャピラリーに封入し実験した。

磁性イオン液体 bmim[FeCl₄]の合成は、単結晶化した bmimCl と塩化鉄 FeCl₃ を 1 対 1 のモル比で混合した。bmim[FeCl₄]の基礎的なデータ (ラマンスペクトル、磁化) の測定を行った。

ラマンスペクトルの測定には、Q-switch Nd:YAG レーザーの基本波 (1064 nm、5 kHz、100 ns) を励起光とし、試料への入射光に対して 90 度方向の散乱光を分光器で波長分解し、光電面に InP/InGaAsP を用いた近赤外イメージンテンシファイア付き CCD (浜松ホトニクス製) で検出した。検出器の感度は 900 nm から 1350 nm の波長領域で量子効率 2 %の感度であり 2000 cm⁻¹ のラマンシフトまで測定可能である。近赤外の励起光を用いることにより、試料中に含まれる極微量の不純物からの蛍光を回避して、良好な S/N 比のラマンスペクトルを得ることができた。

{ 結果と考察 }

[結晶構造とラマンスペクトル]

Crystal(1)と Crystal(2)のラマンスペクトルを測定し比較すると結晶ごとに特徴的なバンドがある。Crystal(1) のラマンスペクトル (図 2 _b) で特徴的なバンドは 625, 730 cm⁻¹ にあり、Crystal(2)のラマンスペクトル(図 2 _c)では 500, 603, 701 cm⁻¹ に存在する。

Crystal(1)と bmimBr の X 線結晶構造解析に成功し、それぞれの結晶中ではカチオン、アニオンがカラム状に連なっている結果が得られた^{報文2}。また、それぞれの結晶中では、bmim⁺カチオンのブチル基のコンフォメーションが異なっていることが分かった (図 3)。bmim⁺カチオン

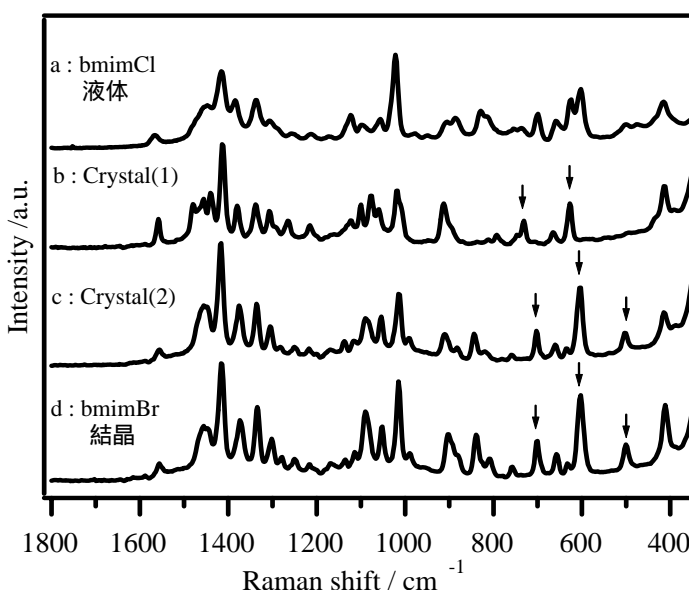
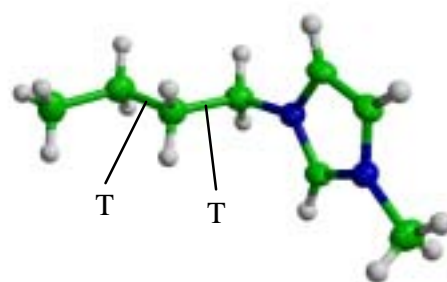


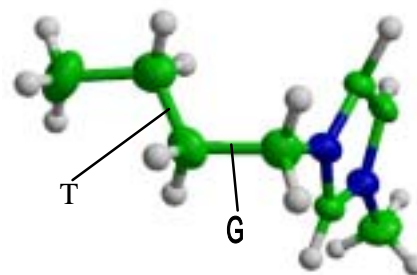
図 2 結晶と液体のラマンスペクトル

のブチル基のコンフォメーションは Crystal(1) 中では *trans-trans* 型(TT)であり、bmimBr の結晶中では *trans-gauche* 型(TG)であることがわかった (図3)。bmimBr の結晶と Crystal(2)のラマンスペクトルは非常によく似ている (図2_c,d) ので、Crystal(2)中の bmim⁺カチオンのブチル基のコンフォメーションは *trans-gauche* 型(TG)であると考えられる。また、Crystal(1)中では bmim⁺カチオンのブチル基が互いにスタックしていることからブチル基間では相互作用していると考えられる。

Crystal(1)と bmimBr の結晶中の bmim⁺カチオンは回転異性体の関係にあり、bmimCl のラマンスペクトルからはカチオンの構造を反映した情報を得られることから、Crystal(1)のラマンスペクトルの 625, 730 cm⁻¹、Crystal(2)のラマンスペクトルの 500, 603, 701 cm⁻¹ のバンドは回転異性体のマーカーバンド (矢印で示した) と考えられる (図2)。そして、bmimCl 液体のラマンスペクトルにそれらのマーカーバンドが共存することからイオン液体 bmimCl にはブチル基のコンフォメーションが異なる回転異性体が存在すると考えられる (図2_a)。



Crystal(1) *trans-trans*型(TT)



bmimBr *trans-gauche*型(TG)

図3 X線構造解析結果

図3 X線構造解析結果

[融解過程時の構造変化]

Crystal(1)の結晶は 0.5 mm 程度の大きさで小さく、一気に約 72 °C に加熱すると瞬間的に融解して見た目には透明な液体となった。しかし、Crystal(1)を約 72 °C に加熱しはじめた直後に、ラマンスペクトルを測定すると、液体と結晶が混在するようなスペクトルが得られた (図4, Crystal(1))。その後、液体のラマンスペクトルを示すまではさらに長い時間がかかった。比較のため、DPA 結晶を用いて同様の実験を行った。DPA は結晶のラマンスペクトルと液体のラマンスペクトルではバンドの強度比が異なり、結晶では 540 cm⁻¹ のバンドの強度に対する 380 cm⁻¹ と 705 cm⁻¹ のバンドの強度が大きい (図4, DPA)。同様に融解

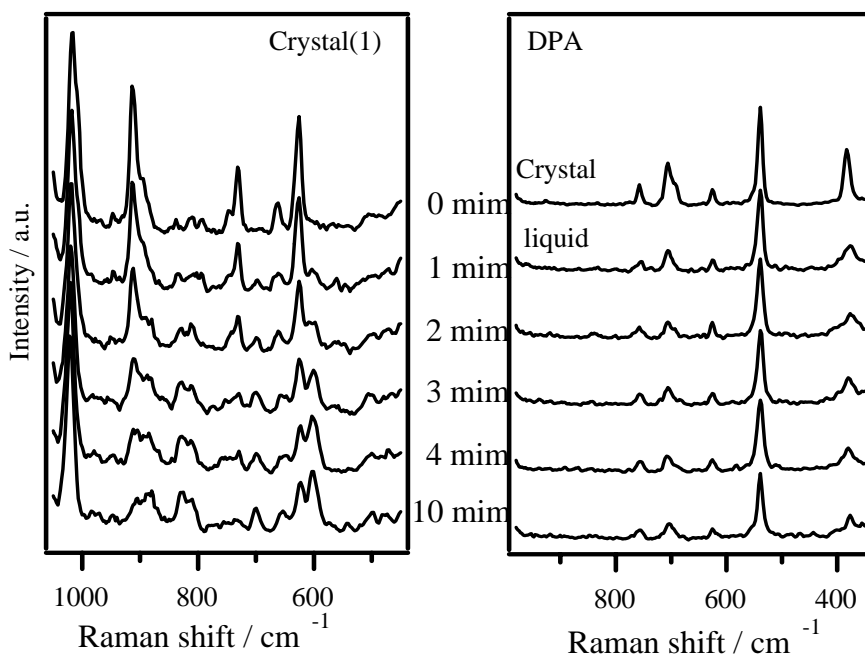


図4 融解時のスペクトル変化

0 mim 室温 1 mim 加熱中 2-10 mim 約72 °C

実験を行うと約 72 に加熱すると DPA も瞬間的に融解して見た目に液体となった。DPA では融解させ見た目の変化に応じてすぐに液体のスペクトルを示した (図 4, DPA)。

次に Crystal(1)のマーカースバンド (625 cm^{-1}) と Crystal(2)のマーカースバンド (603 cm^{-1}) のバンド強度比の時間変化と、DPA のラマンスペクトルの 540 cm^{-1} と 380 cm^{-1} のバンド強度比の時間変化をプロットした (図 5)。DPA では、加熱後 30 秒で液体のスペクトルが得られるのに対し、Crystal(1)では液体のマーカースバンドの強度比に近い強度比のスペクトルが得られたのは 5 分以降であった。この結果は、Crystal(1)の融解過程では、 bmim^+ カチオンのブチル基のコンフォメーションが *trans-trans* 型から *trans-gauche* 型への変換が起こりにくいことを示唆している。

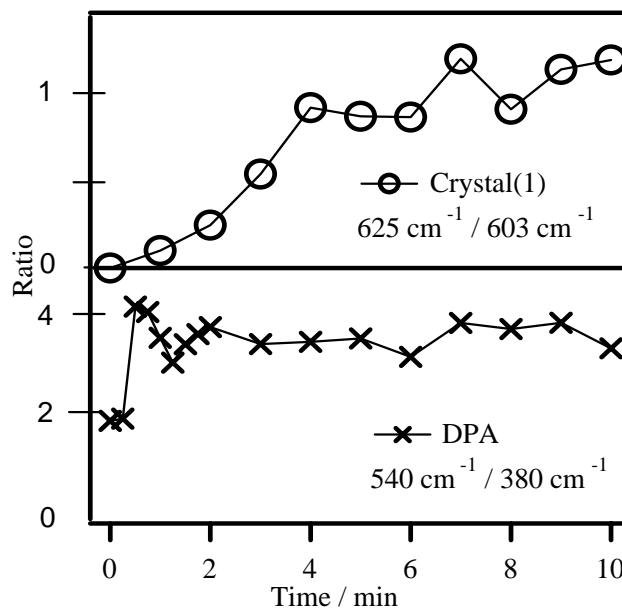


図 5 バンド強度比の時間変化

イオン液体中ではブチル基の環境が一般的な有機溶媒と異なりイオン間やブチル基間など

の相互作用があり、コンフォメーションが *trans-trans* 型から *trans-gauche* 型への変換が起こりにくく、複数のカチオンが共同的に変換しているのではなかと考えられる。共同的な空間の大きさは液体が透明であることから可視光以下の大きさであると推察される。以上のことからイオン液体はカチオンが回転異性体の関係にある Crystal(1)と Crystal(2)に類似した部分構造が共存する液体構造を持つ可能性があると考えられる。

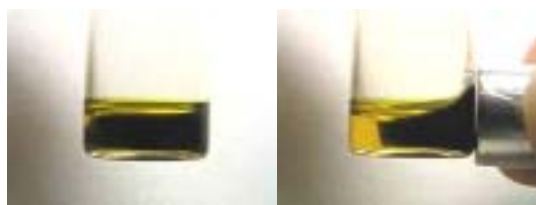


図 6 磁性イオン液体の磁石との反応
左：磁石なし 右：磁石あり

[磁性イオン液体]

磁性イオン液体の合成では、 bmimCl と無水塩化鉄 FeCl_3 を 1 対 1 のモル比で混合すると、固体同士が直接反応し、発熱しながら磁性イオン液体となった。この液体は、図 6 のように磁石に反応する興味深い液体であった。 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$ のラマンスペクトルより、カチオンが bmim でありアニオンが FeCl_4^- であることがわかった (図 7)。次に $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$ の 5 から 350 K での磁気モーメントの温度依存性を SQUID により磁化を測定した。磁気モーメントの温度依存性はキュリー的であり常磁性的変化を示した。

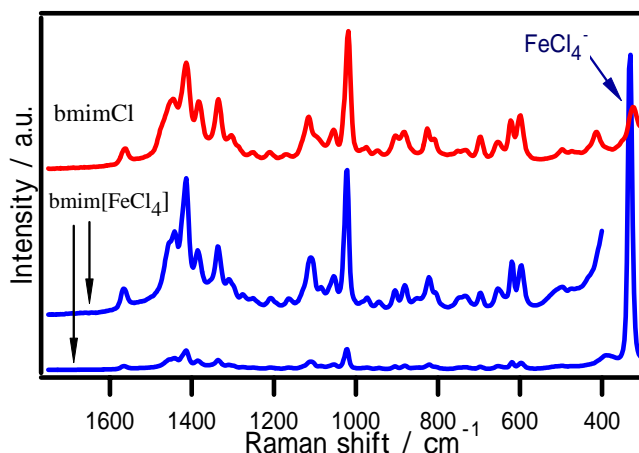


図 7 bmimCl と $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$ のラマンスペクトル