

Raman/熱量同時測定装置を用いたイオン液体[bmmim]X の相転移挙動

(¹千葉大院・自然、²千葉大・教育、³千葉大院・融合) 遠藤太佳嗣¹、東崎健一²、西川恵子³

【緒言】イオン液体とは室温付近で液体の塩である。イオン液体は、 1.塩であるのに低融点である 2.前駆的融解現象を持つ 3.容易に過冷却状態をとる 等、特徴的な熱物性を持っている。これらの熱物性が、構造とどのような関係があるかを知ることは、イオン液体の本質を理解する上で極めて重要である。

熱物性の測定には、DTA、DSC などの熱量測定が非常に有効な手法となるが、これらの測定法は、試料の発熱や吸熱は感度良く検出しながらも、構造的な情報までは得ることが出来ない。試料の構造に関する情報を知る手法の一つとしては、Raman 分光法が挙げられるが、イオン液体の熱物性は大きな熱履歴をもつため、熱量と Raman スペクトルをそれぞれ単独で測定したのでは、対応した情報を得たことにはならない。

そこで当研究室では、Raman/熱量同時測定装置を開発し

た [1]。装置図を Fig. 1 に示す。この装置を用いることで、イオン液体の構造変化や相転移と、熱物性がどのように関連しているかを明らかにする事が出来る。

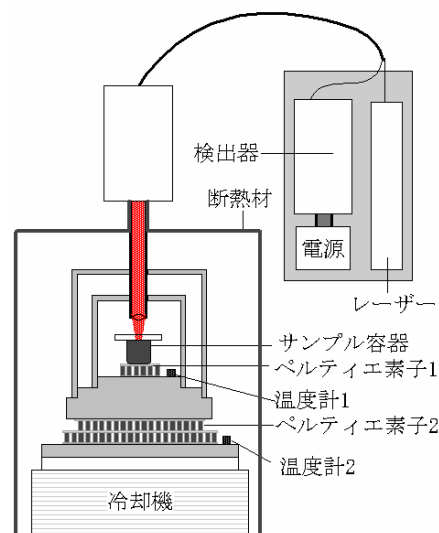


Fig. 1 Raman/熱量同時測定装置図

【試料】1-butyl-3-methylimidazolium (bmim)系のイオン液体は最も典型的なイオン液体の一つである。本研究では、bmim の 2 位にメチル基のついた、1-butyl-2,3-dimethylimidazolium (bmmim)系を試料として選択した (Fig. 2)。カウンターアニオンとして、最も単純な構造であるハロゲン系 (Cl, Br, I) を選び、アニ

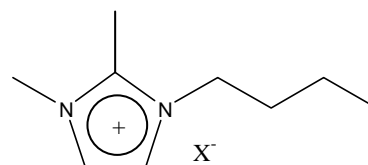


Fig. 2 [bmmim]X (X=Cl, Br, I)の構造

オンの種類による相転移挙動の違いを観察した。

試料は合成・精製後、100 °C で 6 時間以上真空乾燥したものを、窒素雰囲気下でサンプリングした。

【結果と考察】 [bmmim]X (X=Cl, Br, I)の Raman/熱量同時測定の結果を Fig. 3 に示す。この結果から、120 °C から 90 °C の範囲において、アニオンが Cl のものは、液体 (Cl1)、結晶 (Cl2)、Br は液体 (Br1)、結晶 (Br2)、結晶 (Br3)、I は液体 (I1)、結晶 (I2)、結晶 (I3)のそれぞれの状態をとることが分かった (それぞれの状態の Raman スペクトルを Fig. 3 下に示す)。

bmmim 系イオン液体の結晶構造の報告例は多くなく、アニオンがハロゲンの場合は、Cl において一種類しか発見されていない [2]。この結晶構造をもとに、Gaussian03 を用いて、B3LYP/6-311++G(d,p) レベルで bmmim カチオンの構造最適化及び振動数計算を行ったところ、本研究で得られた[bmmim]Cl の結晶(Cl2)の Raman スペクトル (Fig. 3 左下の青色スペクトル)との対応は良くなかった。これは、Cl2 が、報告された結晶構造と異なる構造をとっていることを示唆している。

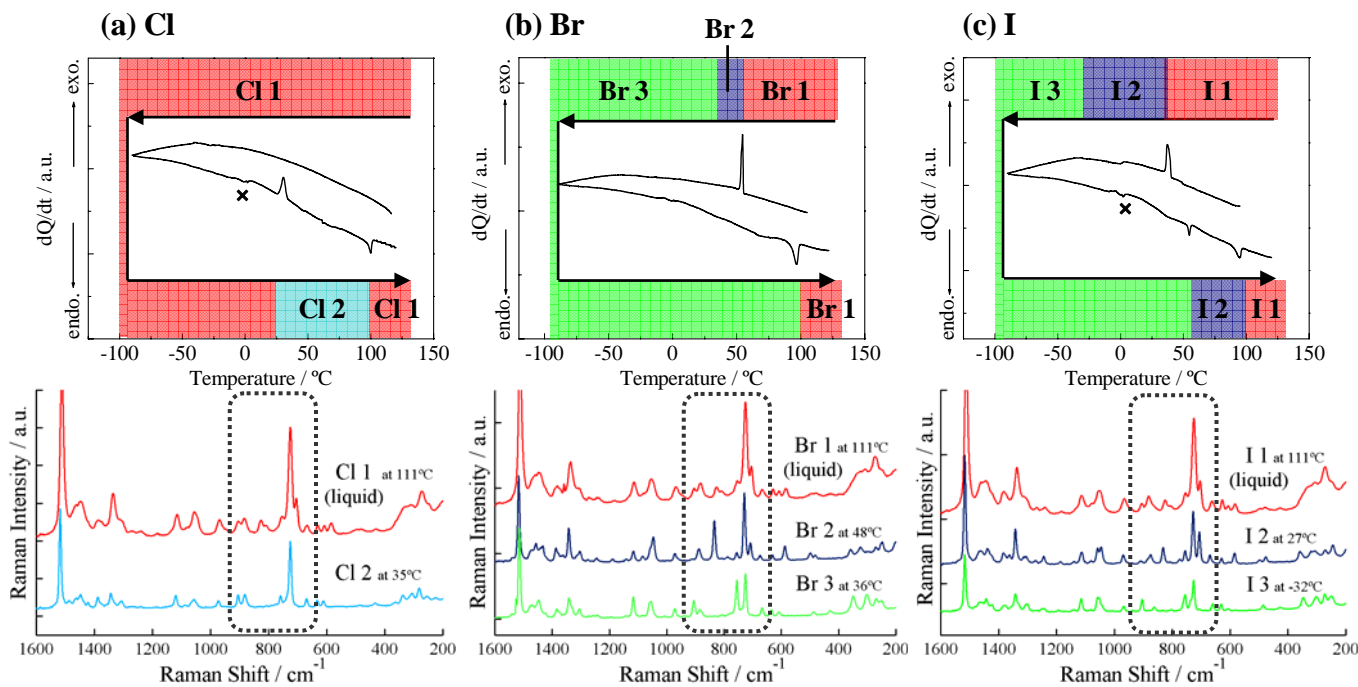


Fig. 3 [bmmim]X (X= (a) Cl, (b) Br, (c) I)のRaman (下)/熱量(上、×印はノイズ)同時測定

Br と I においては、それぞれの Raman スペクトルが類似している事から、Br と I は似たような構造及び相転移挙動を示すものと考えられる。しかしながら、Br 2 Br 3 と I 2 I 3 の相転移過程において大きな違いが見られた。この転移過程におけるそれぞれの Raman スペクトルの変化を Fig. 4 (a) Br 2 Br 3, (b) I 2 I 3) に示す。Br 2 Br 3 の転移は約 42 前後で、ほとんど瞬間的にスペクトルが変わるが、I 2 I 3 の転移は約 5 から約 33 の範囲で、非常にゆっくりとスペクトルが変わっている。

これらの挙動の要因には、アニオンとの相互作用力の違いや、2 位のメチル基の存在によるブチル基の運動性の疎外 [3]等が考えられるが、より詳細な議論については、量子化学計算や高感度 DSC の結果も踏まえて、当日行う予定である。

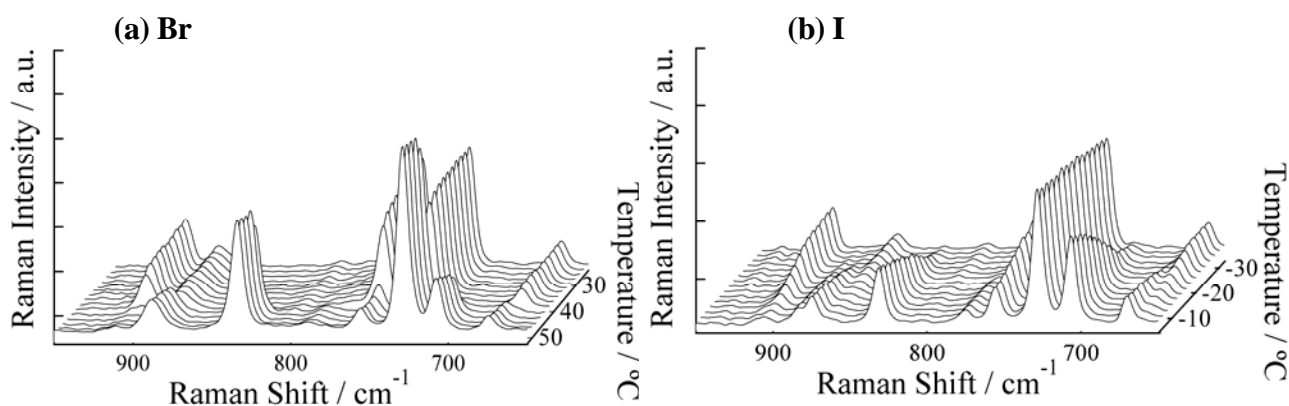


Fig. 4 (a) [bmmim]Br の転移過程 (Br 2 Br 3) (b) [bmmim]I の転移過程 (I 2 I 3)

[1] T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki and K. Nishikawa, In preparation

[2] P. Kölle and R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2803

[3] P. A. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4844