

4P148

1-エチル-3-メチルイミダゾリウム系イオン液体の相状態とコンフォメーション変化同時測定

(千葉大院・融合科学¹, 千葉大院・自然科学²)

○正木崇士¹, 遠藤太佳嗣², 城田秀明¹, 西川恵子¹

【序】イオン液体は室温付近で液体の塩であり、典型的なものは1,3-ジアルキルイミダゾリウムなどの有機カチオンとPF₆⁻, BF₄⁻といったアニオンから構成される。イオン液体は不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性といったユニークな物性を示すため、反応溶媒や機能性材料としての応用が期待されている¹。一方で、イオン液体の基礎科学的な研究も活発になっている²。最近、我々は典型的なイオン液体である1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(BMIm⁺)クロライドやブロマイドの超高感度の熱測定から、イオン液体の相転移がカチオンのブチル基コンフォメーション変化と連動して起こる可能性を示唆した³。本研究では、Ramanスペクトルと熱量の同時測定から相状態と分子の振動構造との関係を明らかにすることを試みた。ターゲットのカチオンには、Fig. 1に示す二つの安定構造をもつ1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン(EMIm⁺)⁴を選択し、様々なアニオンについて比較を行った。このEMIm⁺系イオン液体でも、超高感度の熱測定からBMIm⁺系イオン液体と同様に興味深い結果が得られつつある⁵。

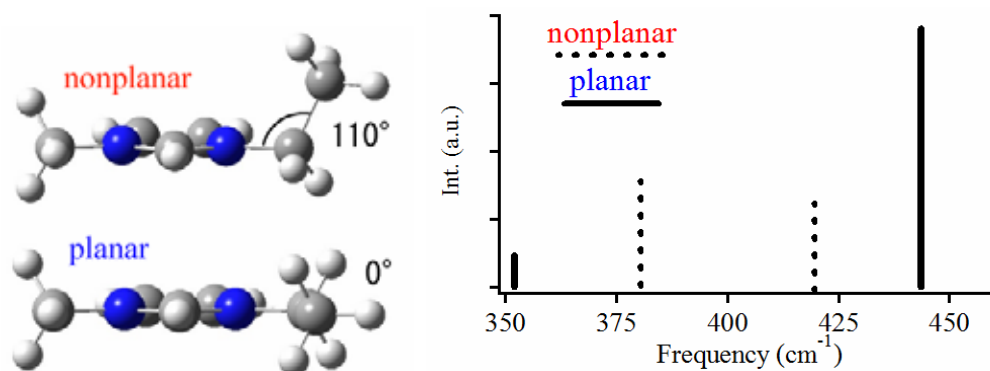


Fig. 1. EMIm⁺の二つの安定構造とその計算Ramanスペクトル。

【実験】サンプルは、Cl⁻, Br⁻, PF₆⁻, BF₄⁻, トリフルオロメタンスルフォネート (TfO⁻), ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド (TFSI⁻)をアニオンにもつEMIm⁺系イオン液体である。Ramanスペクトル測定のレーザー波長は785nmであり、強度は30mWである。熱量測定の昇降温速度は5mK/sとし、約1°C間隔でのRamanスペクトル変化を追跡した。

【結果・考察】EMIm⁺/BF₄⁻の融点近傍でのRaman-熱量同時測定結果をFig. 2に示す。

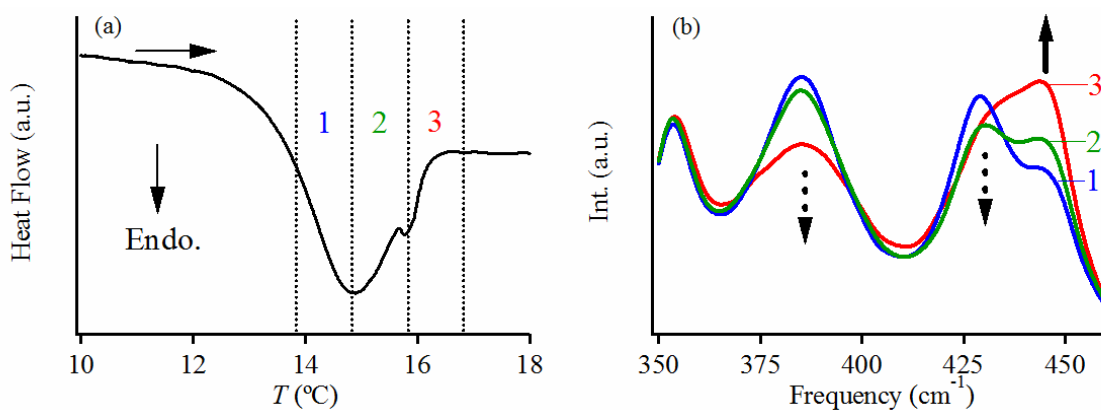


Fig. 2. EMIm⁺/BF₄⁻の融点近傍での (a) 熱量変化と (b) Ramanスペクトル変化。

Fig. 1 との比較から分かるように、 385cm^{-1} と 429cm^{-1} のバンドはnonplanar構造由来の、 445cm^{-1} のバンドはplanar構造由来のモードである。また、融解過程前後で変化がない 355cm^{-1} のバンドは BF_4^- 由来のものである。Fig. 2 に示すように、 $\text{EMIm}^+/\text{BF}_4^-$ の融解過程前後で見られるスペクトル変化は 385 、 429cm^{-1} にあるnonplanar構造由来のバンド強度の減少と、 445cm^{-1} のplanar構造由来のバンド強度の増大である。従って、nonplanar構造をとっていた一部の EMIm^+ がplanar構造へとコンフォメーション変化していることが分かる。

Fig. 3 にアニオンの異なる EMIm^+ 系イオン液体の融点近傍でのRaman スペクトル変化を示す。 $\text{EMIm}^+/\text{BF}_4^-$ と $\text{EMIm}^+/\text{PF}_6^-$ のスペクトル変化は類似しているが、 $\text{EMIm}^+/\text{Cl}^-$ と $\text{EMIm}^+/\text{Br}^-$ はそれぞれ異なる変化を示す。

$\text{EMIm}^+/\text{Cl}^-$ における特徴的な点は、 385cm^{-1} のバンド強度が融解過程前後でほとんど変化していないことである。これはnonplanar構造をとっている EMIm^+ の数が増加していないことを示している。また、 445cm^{-1} のバンド強度の増大から、planar構造の増加が分かる。これらのバンド強度の変化から、planar構造の増加はFig. 1 に示す二面角 110° のnonplanar構造からではなく、別の角度をもつnonplanar構造からのコンフォメーション変化によるものと考えられる。 $\text{EMIm}^+/\text{Br}^-$ は固体状態でスペクトルの形状が全く異なっており、 EMIm^+ はplanar構造とも、Fig. 1 に示す 110° のnonplanar構造とも明らかに異なる構造をとっていると考えられる。一方、液体状態では、 EMIm^+ のコンフォメーション変化のアニオン依存性はほとんど見られないことが分かった。これらの結果から、液体状態では EMIm^+ のコンフォメーションはアニオンに依存しないが、固体状態では小さなハロゲン化物系のイオン液体において EMIm^+ は特徴的なコンフォメーションをとることが明らかになった。

【参考文献】

1. イオン液体 II —驚異的な進歩と多彩な未来—(監修：大野弘幸)，シーエムシー出版，2006。
2. *J. Phys. Chem. B, Special Issue on The Physical Chemistry of Ionic Liquids*, **2007**, *111*, issue 18.
3. Nishikawa, K., Wang, S., Katayanagi, H., Hayashi, S., Hamaguchi, H., Koga, Y., Tozaki, K., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4894-4900.
4. Umebayashi, Y., Fujimori, T., Sukizaki, T., Asada, M., Fujii, K., Kanzaki, R., Ishiguro, S., *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8976-8982.
5. 高田典子，鮎沢亜沙子，東崎健一，西川恵子. 第一回分子科学討論会，2007，4P143.

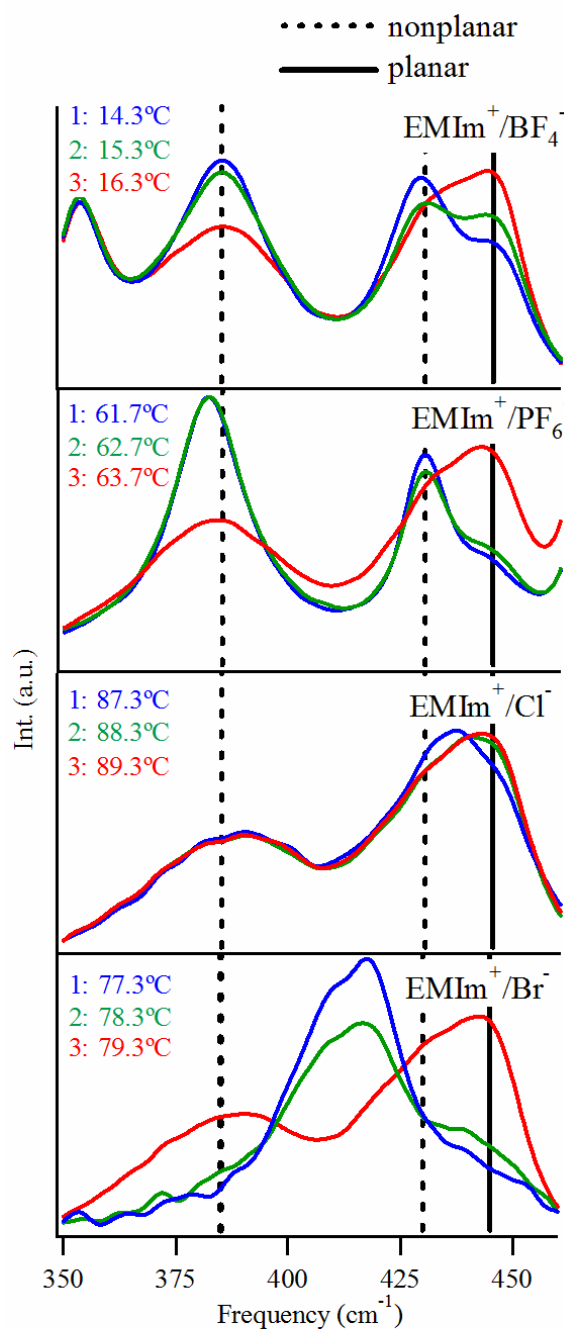


Fig. 3. 融点近傍での EMIm^+ 系イオン液体のRamanスペクトル。