

## 1C17

### 1-ブチルー3-メチルイミダゾリウム陽イオン異性化のハロゲン化物イオン依存性

(九大院理<sup>1</sup>, 佐賀大理工<sup>2</sup>)○梅林 泰宏<sup>1</sup>, 山口 大志<sup>1</sup>, 福田 周平<sup>1</sup>, 藤井 健太<sup>2</sup>, 石黒 慎一<sup>1</sup>

#### 【はじめに】

常温で液体であり、実質的に不揮発性・難燃性など環境に与える影響が小さなイオン液体は、有機・無機合成化学の反応場に加え、分析化学における分離・精製および抽出の新規溶媒としての利用が期待されている。さらに、リチウムイオン2次電池や高性能電気2重層キャパシタ、色素増感太陽電池、有機トランジスタ、燃料電池などの電気化学的な応用が盛んに研究されている。イオン液体の応用では、融点や粘度の低下が望まれている。

一方、イオン液体の融点や粘度など巨視的な物性を理解するには、陽イオン-陰イオン間相互作用など液体構造を理解することが不可欠である。イオン液体の構成陽イオンは分子量が大きく、非対称なアルキル側鎖を持ち、配座異性が存在する。したがって、液体構造を正しく理解するには、構成イオンの分子構造、すなわち、配座異性を理解することが必要である。

われわれは、幾つかの陽イオン、陰イオンについてRaman分光とDFT計算による研究を行ってきた。今回、対イオンであるハロゲン化物イオンが1-ブチルー3-メチルイミダゾリウムの異性化平衡に及ぼす影響について研究を行ったので報告する。

#### 【実験】

文献に従いイオン液体1-ブチルー3-メチルイミダゾリウムの塩化物 [BMI][Cl]、臭化物 [BMI][Br] および ヨウ化物塩 [BMI][I] を合成した。試料の水分値は Karl-Fischer 法により 100 ppm 以下であることを確認した。Raman スペクトルは、励起光に Nd:YAG レーザー (1064  $\text{cm}^{-1}$ , 800–1000 mW) を用い、Perkin-Elmer GR FT-Raman 分光計により測定した。光学的分解能は 2.5  $\text{cm}^{-1}$  とした。

#### 【結果と考察】

BMI<sup>+</sup>イオンは、ブチル基の配座異性に特有な Raman スペクトルを 550–850  $\text{cm}^{-1}$  付近に示すことが知られている。Figure 1 に、[BMI][Cl]、[BMI][Br] および [BMI][I] の Raman スペクトルを示す。図中矢印で示した 600  $\text{cm}^{-1}$  および 620  $\text{cm}^{-1}$  の Raman バンドは、それぞれ GT 体 および TT 体に帰属される。図から明らかなように、GT 体と TT 体の Raman バンド強度は、対イオンであるハロゲン化物イオンに強く依存している。すなわち、[BMI][Cl] では、GT 体を示す 600  $\text{cm}^{-1}$  のバンドが、TT 体を示す 620  $\text{cm}^{-1}$  のバン

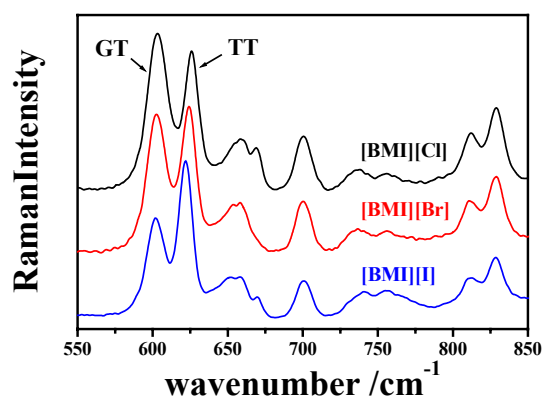


Figure 1 Raman spectra for [BMI][Cl] (top), [BMI][Br] (middle) and [BMI][I]

ドよりも大きく、[BMI][Br]では、ほぼ等しい。一方、[BMI][I]では、逆に  $620\text{ cm}^{-1}$  の Raman バンドが大きくなっている。GT 体および TT 体の Raman 散乱断面積が対イオンに依存しないとすると、対イオンのイオン半径の増大に伴い、TT 体の相対的な安定性が高まることを示唆している。

Raman スペクトルの温度依存性を測定し、 $600\text{ cm}^{-1}$  の Raman 強度  $I_{\text{GT}}$  に対する  $620\text{ cm}^{-1}$  の Raman 強度  $I_{\text{TT}}$  の比を対数値として、温度の逆数に対してプロットした。Figure 2 に [BMI][Cl] の結果をしめす。GT 体から TT 体への異性化平衡定数  $K$  は、それぞれの濃度  $[GT]$  および  $[TT]$  を用いて、 $K = [TT]/[GT]$  であり、異性化 Gibbs 自由エネルギー  $-\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  と  $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ} = -RT \ln K$  で関係付けられる。さらに、 $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  は、よく知られた関係で異性化エンタルピー  $-\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$  および異性化エントロピー  $-\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  と関係付けられる。異性化平衡が成立すれば、プロットは直線を与えることが期待される。Figure 2 から明らかのように、プロットはよい直線関係を与え、GT 体と TT 体に平衡が成立することを示している。プロットの傾きと切片から  $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$  および  $\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  を決定した。[BMI][Br] および [BMI][I] についても同様に Raman スペクトルの温度依存性から  $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$  および  $\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  を決定した。

[BMI][Cl]、[BMI][Br] および [BMI][I] について、Raman スペクトルから決定された GT 体から TT 体への異性化の熱力学的パラメータを Shannon のイオン半径に対するプロットとして Figure 3 に示す。ここで、 $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  は  $298\text{ K}$  における値である。 $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  および  $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$ 、 $\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  とともに非常に小さな値である。 $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  はイオン半径の増加に伴い減少し、TT 体が相対的に安定化されることがわかる。一方、 $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$  および  $\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  も、 $\Delta_{\text{iso}}G^{\circ}$  と同様にイオン半径が増加するにつれより負の値となる。 $\Delta_{\text{iso}}S^{\circ}$  が  $\Delta_{\text{iso}}H^{\circ}$  を補償しないことは興味深い。これは、 $\text{BMI}^+$  イオンとハロゲン化物イオンの相互作用が大きく変化することを示唆している。すなわち、小さな塩化物イオンとはより静電的な相互作用を好み、大きなヨウ化物イオンとは van der Waals 相互作用を好むことを示唆すると考えられる。実際、都築らの非経験的分子軌道計算によれば、イミダゾリウムイオンと陰イオンの相互作用は静電的であり、塩化物イオンはイミダゾリウム C2 プロトン近傍で相互作用し、このとき GT 体がわずかに安定である。

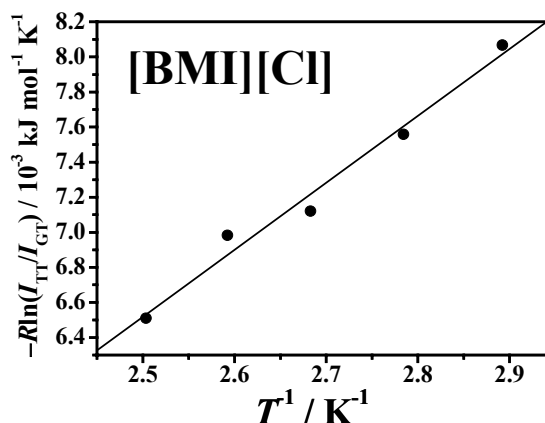


Figure 2 van't Hoff plots

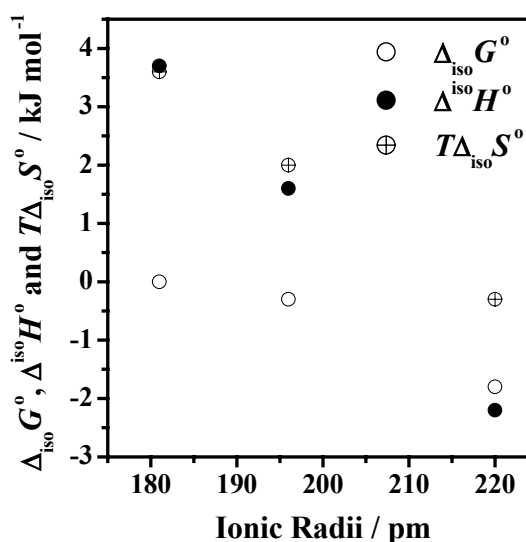


Figure 3 Thermodynamic parameters for  $\text{BMI}^+$  conformational isomerism.