

イオン液体の融解における特異的な回轉異性化

(千葉大自然^{*}、千葉大融合^{**}) ○遠藤太佳嗣^{*}、西川恵子^{**}

[序] イオン液体は、イオンだけから構成されているにもかかわらず、室温付近に融点を持つ塩である。多くのイオン液体は回轉異性体を持つことが知られており¹、また、回轉異性体の存在が低融点の原因の一つであるとして注目されている²。近年、イオン液体の融解過程において、特異的な回轉異性化反応が起きていることが報告された^{3,4}。例えば、東京大学の浜口ら³は、1-butyl-3-methylimidazolium Chloride ([C₄mim]Cl)の融解時における回轉異性化現象は、融解後、数分遅れて起こることを報告している。また、我々のグループ⁴でも、超高感度 DSC を用いて、回轉異性化反応に起因するような、[C₄mim]Br のリズム的な発熱・吸熱反応を観察した。本研究では、回轉異性化反応が融解過程とどう関わっているか、明確な描像を得るため、ラマン/熱量同時測定装置⁵を用いて、融解過程における構造変化を直接観察した。

[サンプル] C₄mim 系イオン液体は、低融点を示しやすいため、最も一般的なイオン液体のカチオンと言ってよいが、9 つ以上の回轉異性体の存在が指摘されている複雑なサンプルである⁶。本研究ではよりシンプルな、

1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim]⁺)、及び 1-isopropyl-3-methylimidazolium ([i-C₃mim]⁺)系のイオン液体を用いた

(Figure 1)。これらのサンプルは、結晶中では一種類、液体中では二種類の回轉異性体が存在することが知られている^{7,8}。

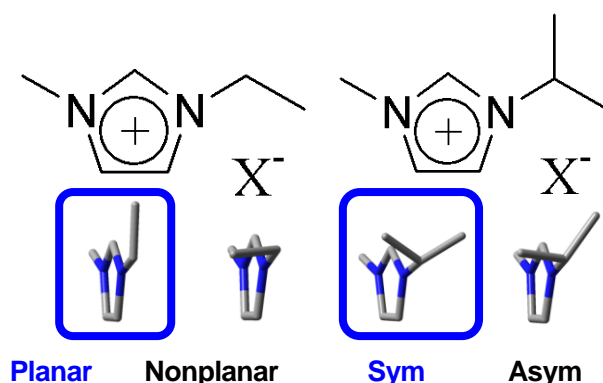


Figure 1. サンプルとその回轉異性体の構造

青枠で囲ったものは、液体中でのみ存在する構造

[結果と考察] 一般的に、イオン液体は前駆的融解領域をもち、長い温度範囲に渡って融解することが知られている。Figure 2に(a)[C₂mim]Br及び(b) [i-C₃mim]Brの融解過程における、ラマン/熱量同時測定の結果を示す。上段は熱量カーブ、下段は回轉異性体のマーカースペクトル付近における0.2°C毎のラマンスペクトル変化である。Figure 2 (a)[C₂mim]Brのラマンスペクトルにおいて、440 cm⁻¹付近のピークは、液体中でしか存在しないPlanarのピークであることが知られている⁷。融解と共に、このピークが徐々に上昇していることが分かる。赤で示したラマンスペクトルは、サンプルが半分融解した時のものであるが、このスペクトルは、結晶状態のもの(緑)と近いことが見て取れる。これは即ち、サンプルが半分融解した状態においても、回轉異性化反応は僅かしか進んでいないことを意味している。同様の傾向は、Figure 2 (b) [i-C₃mim]Brにもみられた。

これらのような、融解率に対応しない、特異的な回轉異性化反応は、何に由来するものだろうか。浜口らが指摘している通り、原因の一つはイオン液体の局所構造にあると考えられる。イオン液体の局所構造の存在は、理論⁹・実験¹⁰の両面から指摘されている。イオン液体は、液体中でも部分的に周期構造をもつため、回轉異性化も単分子レベルには起こらず、集合体の協同的な変化として起こるものと考えられる。そのため、融解率と対応しない回轉異性化反応が観察されたのではないかと推測される。なお、講演では、I塩も加えてより詳細な議論を行う予定である。

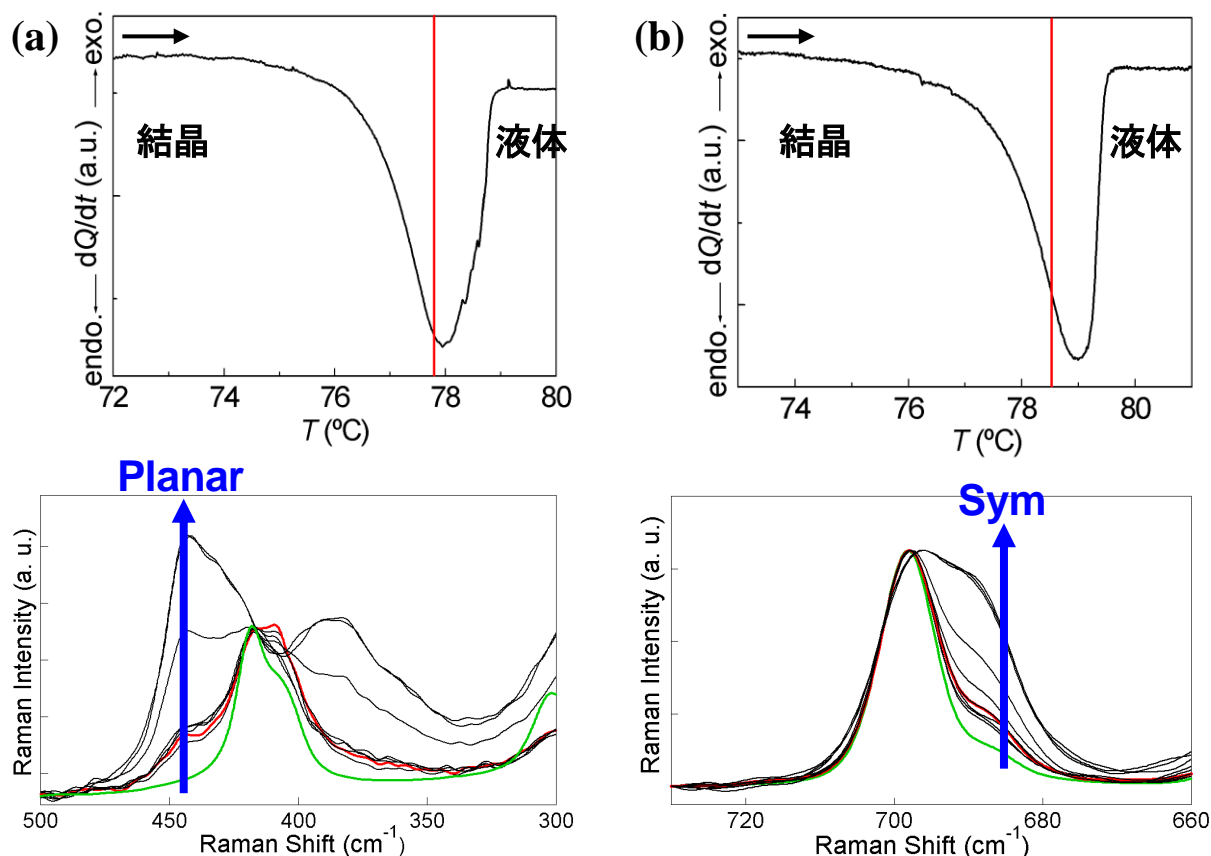


Figure 2. ラマン (下段) / 熱量 (上段) 同時測定の結果 (a) $[C_2mim]Br$ (b) $[i-C_3mim]Br$
 緑: 室温での結晶状態のラマンスペクトル 赤: 半分融解した時のラマンスペクトル

[参考文献] (1) Berg, R. W. *Mon. Chem.* **2007**, *138*, 1045-1075. (2) Holbrey, J. D *et al. Chem. Commun.* **2003**, *9*, 1636-1637. (3) Hamaguchi, H.; Ozawa, R. *Adv. Chem. Phys.* **2005**, *131*, 85-104. (4) Nishikawa, K *et al. Chem. Phys. Lett.* **2008**, *458*, 88-91. (5) Endo, T. *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, *47*, 1775-1779. (6) Turner, E. A. *et al. J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2277-2288. (7) Umebayashi, Y. *et al. J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8976-8982. (8) Endo, T.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. A*, in press (9) 例えば、Hardacre, C. *et al. J. Phys. : Condens. Matter* **2003**, *15*, S159-S166 (10) 例えば、Hardacre, C. *et al. J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273-278.