

4Pa102 広角X線散乱法による、イオン液体 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium iodide の構造解析

(^A千葉大VBL、^B東大院理、^C千葉大院自然科学)

○片柳英樹^A、林賢^B、瀧口宏夫^B、西川恵子^C

【序】 イオン液体とは室温で液体状態をとる塩の総称である。構成要素がイオンのみであるにもかかわらず液体であり、また液体であるのに蒸気圧が測定不能なほど小さい、という特異な性質を持つ。近年イオン液体は環境調和型の「揮発しない溶媒」として、注目を集め始め、さらにイオンの分子設計により自分の望みの反応場を「デザイン」という発想も生まれ、応用面で盛んに研究されている。

一方基礎研究はほとんど行われていない。「何故室温で液体なのか?」、「何故蒸気圧がゼロなのか?」について、これから、定量的で明確な答えを出す必要がある。基礎的研究を進めることで、Coulomb 力が大きな役割を持つ新奇な液相についての理解と、応用につながる「デザイン」への指針を与えることができると考えている。本研究では、広角X線散乱法により、イオン液体の構造、および融解の機構を明らかにすることを試みた。

【実験】 試料として、有機カチオン 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium ([bmim]⁺、図1右上) およびヨウ化物イオン (I⁻) からなるイオン液体を選択した。選択の理由は、X線散乱のコントラスト向上のためである。X線散乱能は原子の電子数の増加に対して単調に増加するため、鋭敏な元素選択性はない。しかし、炭化水素の様な軽い元素種の中に I⁻ の様な重いイオンがあれば、散乱強度に対して、炭化水素に比べ約2桁大きい寄与となり、近似的に I⁻ のみからなる構造と考えることができ、複雑なイオン液体の構造を、ハロゲンイオンの配列という観点から説明できる。なお、[bmim]⁺塩はイオン液体の中では構造が簡単で小さく ([bmim]⁺の式量: 139)、市販されている物質もあり、典型的イオン液体であると捉えることができる。

X線源としては Ag 対陰極の封入管を用い、グラファイト (002) モノクロメータにより $\text{AgK}\alpha$ ($\lambda=0.5068 \text{ \AA}$) を取り出し、直径 0.9 mm のコリメータで平行光線とし、試料に入射させた。管電流、電圧はそれぞれ 50 kV、25 mA とした。

測定は透過法で行った。試料の下流 90 mm に有感直径 200 mm の輝尽性蛍光物質を用いた二次元検出器 (イメージングプレート) を設置し、試料からの X線散乱を記録した。試料ホルダーとしては、厚さ 0.5 mm の真鍮板に穴を開け、窓材として、厚さ 25 μm のマイラーフィルムを張ったものを用いた。

【解析】 実験で得られる散乱強度分布は、孤立したイオンからの散乱と、イオンが集合しているために起こる散乱が重なったものである。着目しているのはイオン集団についての構造であるため、孤立イオンの散乱を計算で求めて、これを実験値から差し引くことにより集団の構造成分を分離した。なお孤立イオンの寄与は、[bmim]⁺、およびハロゲンの、それぞれ孤立した状態での散乱の和とした。得られたイオン集団の構造成分を Fourier 変換することで、実空間における分布関数 $4\pi r^2(\rho-\rho_0)$ を得た。我々の解析方法で得た分布関数は、正確には、一つの電子から見た、他の電子の密度の、平均密度との差と解釈できる。

【結果と考察】 図1aに[bmim] I の25℃（液体）における散乱強度分布を示す。 s は散乱パラメータで $s = 4\pi \sin\theta / \lambda$ （ 2θ : 散乱角、 λ : 波長）で与えられる。実線は孤立イオンからの散乱の計算値であり、実験値と同一ではない。イオン集団は明らかに、可干渉な構造を作っている。図1bに（それぞれの差 $\times s$ ）を示す。なお、実験と計算の差が広角側でも完全にゼロにならない理由は、[bmim]⁺と I⁻の間に水素結合を介して構造が存在するためであると考えられる。

図2は、図1bをFourier変換することにより求めた、実空間における分布関数である。これを、濱口ら[1]、およびHolbreyら[2]による[bmim]Cl、[bmim]Brの結晶構造解析の結果と比較することで、液体構造を明らかにできる。

I⁻の最近接距離は $R=4.5\text{Å}$ であり、これは[bmim]Brの結晶中のBr-Br最近接距離（ 4.77Å ）に対応している。また、 $R=8.9\text{Å}$ のピークには両側に肩があり、これらも、結晶中の距離とそれぞれ対応している。従って[bmim]Iは、その融点（約 -70°C ）より95度高い室温（ 25°C ）においても、[bmim]⁺-ハロゲン系列の塩の結晶と類似の構造を保存していると考えられる。

一方、 $R=4.5\text{Å}$ の隣には $R=5.5\text{Å}$ の肩が現れているが、結晶中には、これに対応する距離は見られない。従って、この肩は融解により近接 I⁻の構造が変化したことに対応していると考えられる。

なお、文献1、2によれば、[bmim]Clは単斜（1）および斜方（2）の二つの晶型を取り、それぞれの最近接距離は異なっている。塩化物に見られるこの多型と、ヨウ化物の分布関数との関連も併せて議論する。

[1] S. Saha *et al.* Chem. Lett. **32** (2003) 740

[2] J. D. Holbrey *et al.* Chem. Commun. (2003) 1636

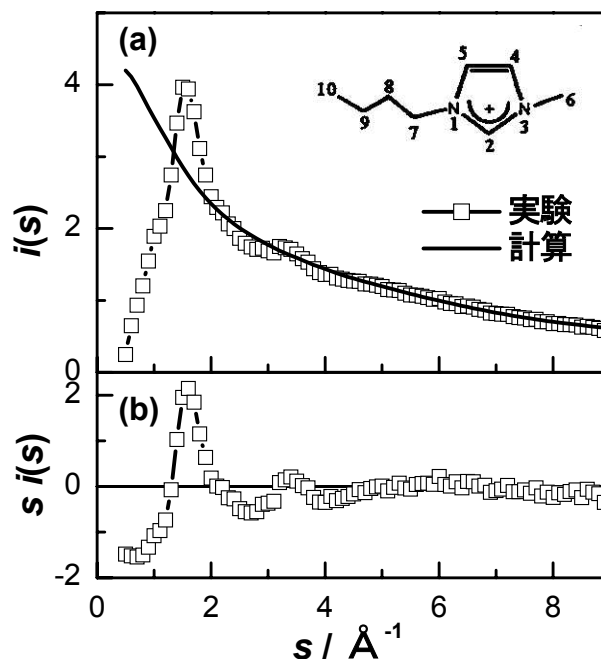


図1 [bmim] IからのX線散乱強度

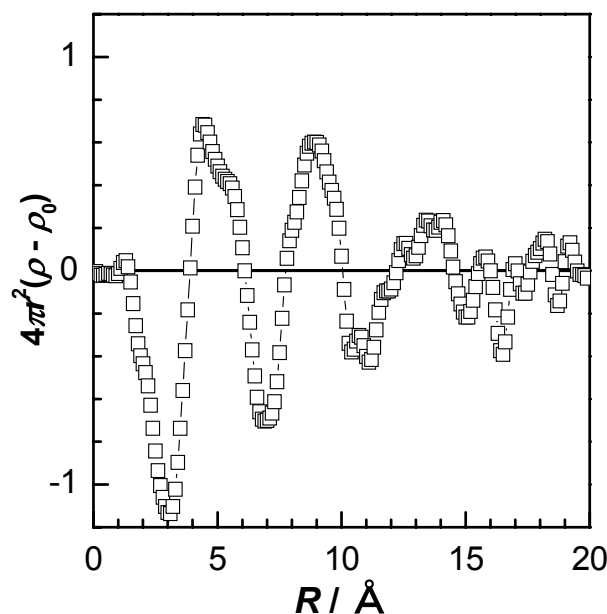


図2 差分布関数