

融解過程における構造変化

(東大院理) ○林 賢、Saha Satyen、小澤 亮介、小林 昭子、濱口 宏夫

{序} イオン液体は、イオンだけで構成され常温で液体となる一連の化合物である。イオン液体の液体構造については不明な点が多く、「なぜ、イオンだけで構成されているにもかかわらず融点が常温以下になるか」という疑問は解明されていない。一方、イオン液体は、近年環境調和型の溶媒としてグリーンケミストリーの観点から注目されている。また、新しい機能性液体としての可能性も注目されている。さきに我々は代表的なイオン液体物質である [bmim]Cl (1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride) (図1) が、crystal(1)と crystal(2) の結晶多形を持つことを報告した¹⁾。

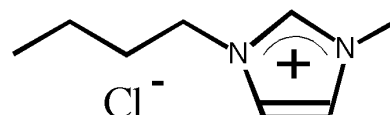


図1 [bmim]Cl

その後の X 線結晶解析によりそれぞれの結晶中では、[bmim]⁺カチオンのブチル基のコンホメーションが異なっていることが分かった(図2)。そこで、左：Crystal(1) trans-trans(TT)型 右：[bmim]Br trans-gauche(TG)型

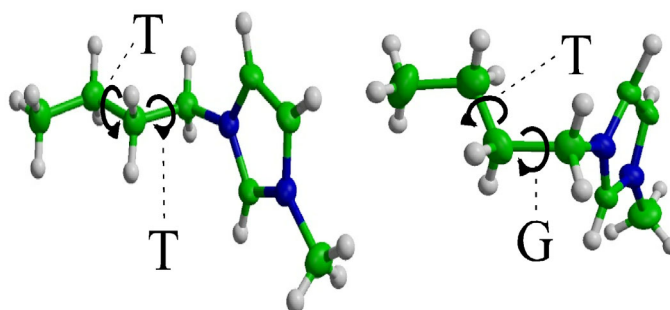


図2 X線結晶解析結果

本研究では、ラマン分光を用いてそれぞれの結晶から液体への融解過程の構造変化を観測し、回転異性とイオン液体の構造の関係を調べた。

{実験} イオン液体物質である [bmim]Cl と [bmim]Br (1-n-butyl-3-methyl-imidazolium bromide) を合成し実験に用いた。[bmim]Cl と [bmim]Br は約 60 °C 以上で融解しイオン液体となる。吸湿性が極めて高いためアンプルに封入して保存し、測定に用いた。それぞれのアセトニトリルの飽和溶液を冷却させ、Crystal(1), Crystal(2), [bmim]Br の単結晶を作った。結晶の形は Crystal(1) が平板状で、Crystal(2) と bmimBr が針状である。測定用にグローブボックス中でそれぞれの結晶を約 0.5 mm 角くらいの大きさにカットしてキャピラリーに封入した。キャピラリーに封入した結晶を室温から約 72 °C まで約 30 秒で素早く加熱し、融解過程を観察しながら 1 分ごとのラマンスペクトルを測定した。対照実験として有機化合物で融点が 65 °C の DPA (diphenylacetylene) の結晶を用いて同様に約 0.5 mm 角くらいの大きさにカットしてキャピラリーに封入し実験した。

ラマンスペクトルの測定には、Q-switch Nd:YAG レーザーの基本波 (1064 nm、5 kHz、100 ns) を励起光とし、試料への入射光に対して 90 度方向の散乱光を分光器で波長分解し、光電面に InP/InGaAsP を用いた近赤外イメージインテンシファイア付き CCD (浜松ホトニクス製) で検出した。検出器の感度は 900 nm から 1350 nm の波長領域で量子効率 2 % の感度であり 2000 cm⁻¹ のラマンシフトまで測定可能である。近赤外の励起光を用いることにより、試料中に含まれる極微量の不純物からの蛍光を回避して、良好な S/N 比のラマンスペクトルを得ることができた。

{結果と考察} X線結晶解析により Crystal(1)中の [bmim]⁺カチオンのブチル基のコンフォメーションは *trans-trans* 型(TT)であり、[bmim]Br では *trans-gauche* 型(TG)であることがわかった。また、Crystal(1)中の二つの[bmim]⁺カチオンのブチル基が互いにスタックして強く相互作用していることもわかった。[bmim]Br の結晶と Crystal(2)のラマンスペクトルは非常によく似ている (図 3) ので、Crystal(2)中の[bmim]⁺カチオンのブチル基のコンフォメーションは *trans-gauche* 型(TG)であると考えられる。[bmim]Cl のそれぞれの結晶のラマンスペクトルを比較すると Crystal(1) の 625 cm⁻¹、Crystal(2)の 600 cm⁻¹ のバンドが回転異性体のマーカーバンド (#で示した) と考えられる。そして液体のスペクトルにその二つのマーカーバンドが共存することからイオン液体 [bmim]Cl にはブチル基のコンフォメーションが異なる回転異性体が存在すると考えられる (図 3)。

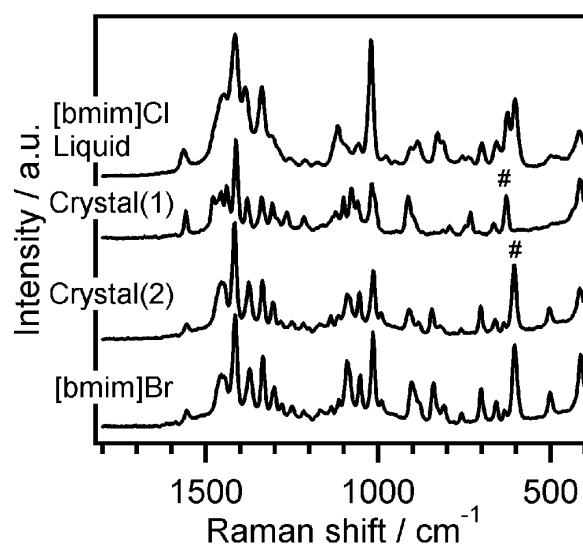


図 3 液体と結晶のラマンスペクトル

Crystal(1)を約 72 °Cに加熱した直後に、ラマンスペクトルを測定すると、液体と結晶が混在するようなスペクトルが得られた (図 4)。その後、液体のラマンスペクトルを示すまではさらに長い時間がかかった。比較のため、DPA 結晶で同様の実験を行った。DPA は結晶のラマンスペクトルと液体のラマンスペクトルではバンドの強度比が異なり、結晶では 540 cm⁻¹ のバンドに対する 380 cm⁻¹ と 705 cm⁻¹ バンドの強度が大きい。DPA では約 72 °Cに加熱し融解させるとすぐに液体のスペクトルを示した (図 4)。次に Crystal(1)と Crystal(2)のマーカーバンドの強度比の時間変化と DPA の 540 cm⁻¹ と 705 cm⁻¹ のバンドの強度比の時間変化をプロットした (図 5)。DPA では、加熱後 1 分で液体のスペクトルが得られるのに対し、Crystal(1)では液体のマーカーバンドの強度比に近い強度比のスペクトルが得られたのは 5 分以降であった。この結果は、Crystal(1)の融解過程では、[bmim]⁺カチオンのブチル基のコンフォメーションが *trans-trans* 型から *trans-gauche* 型への変換が起こりにくいことを示唆している。

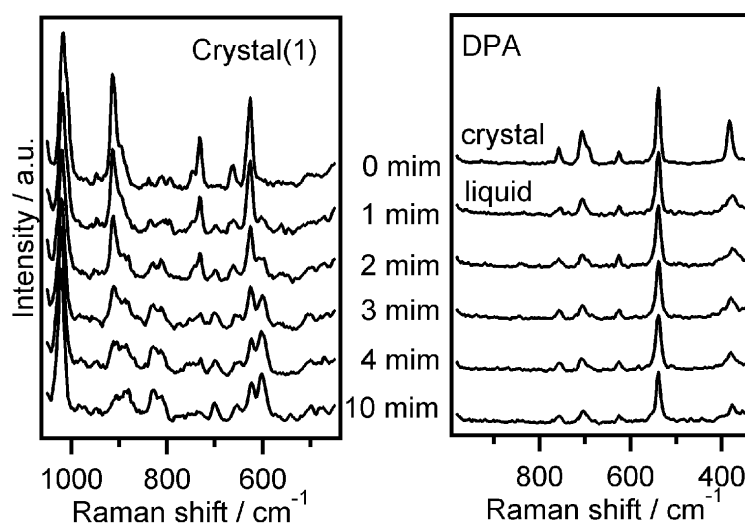


図 4 融解時のスペクトル変化

0 min室温 1 min加熱中 2-10min約72°C

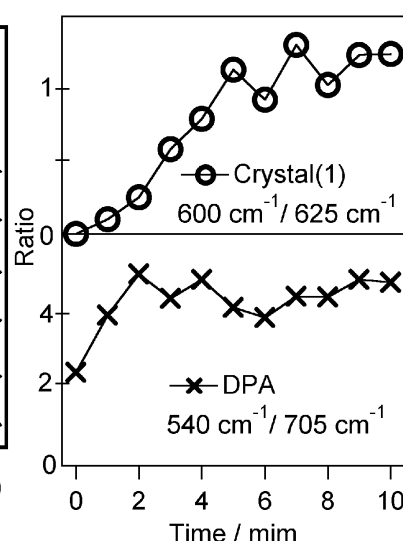


図 5 バンド強度比の時間変化