

〔序〕イオン液体はイオンのみから構成される新しい種類の液体として、多方面から注目されている。イオン液体の新規な性質、物性を理解する上で構造化学的研究は必須であるものの、イオン液体自体の液体構造に関しては未だ研究例が少ない。今回、イオン液体を構成する代表的なカチオンであるアルキルメチルイミダゾリウムを含むイオン液体を合成し、ラマンスペクトルの測定を行った。また、同時に密度汎関数法による振動数計算を行い、各振動モードの帰属を行い、イオン液体中のイミダゾリウムカチオンの構造についての情報を得た。

〔実験〕イオン液体は当研究室にて合成したものを使用した。カチオンはアルキルメチルイミダゾリウム（以下 $[C_n\text{-mim}]^+$ 、図1参照； $n=2\sim 8$ ；アルキル鎖の炭素は窒素原子に近いほうから C_7 , C_8 , …と呼ぶ）、アニオンとしてヘキサフルオロリン酸 (PF_6^-)、テトラフルオロホウ酸 (BF_4^-) を用いた。全てのイオン

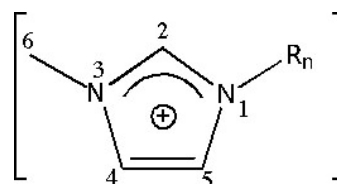


図1

ン液体について、蛍光性の不純物を除くため、活性炭によって処理を行った。ラマンスペクトルの測定は当研究室で制作された装置を用いた。Nd:YAG レーザーの第二高調波 (532 nm) を励起光とし、ラマン散乱光はインテンシファイア付きフォトダイオードアレイによって観測した。Gaussian98 (6-31G+**/B3LYP) による振動数計算は当研究室 (Compaq α -station XP1000) 及び分子科学研究所計算科学研究センター (Fujitsu VPP5000) のコンピュータを用いて行った。

〔結果・考察〕我々はこれまでに、イオン液体を構成する代表的なカチオンであるブチルメチルイミダゾリウムの構造について、塩

化ブチルメチルイミダゾリウム ($[bmim]Cl$) の二種類の結晶多形および臭化ブチルメチルイミダゾリウム ($[bmim]Br$) X線結晶解析によって、カチオンの構造にはブチル基のコンフォメーションが異なる二種類の構造が存在することを明らかにした [1] (図2参照)。ブチル基のコンフォメーションは $[bmim]Cl$ の Crystal(1) においては C_8-C_9 , C_9-C_{10} がともに *trans* (TT)、 $[bmim]Br$ においては C_8-C_9 炭素が *gauche*、

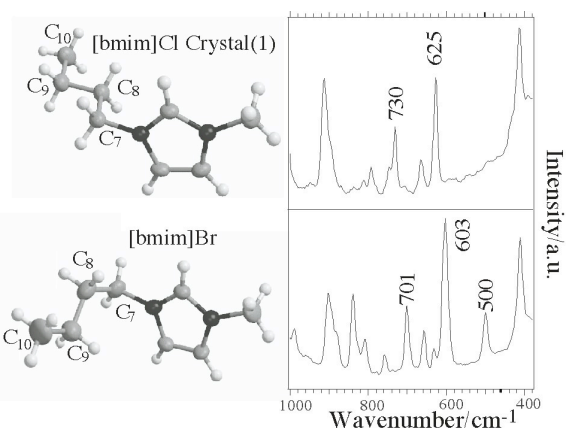


図2

C_9-C_{10} 炭素が *trans* (GT) であった。この二つの異なるカチオン構造のラマンスペクトルにおける顕著な相違は、 $[bmim]Cl$ で 625 cm^{-1} , 730 cm^{-1} 、 $[bmim]Br$ で 500 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , 701 cm^{-1} に現れるバンドである。これらのバンドはアルキル鎖のコンフォメーションに関するキーバンドと見なすことができる。ラマンスペクトルの帰属を行うため、ブチル基のコンフォメーションが TT および GT の $[bmim]^+$ に関して、Gaussian98 によって構造最適化後、振動数計算を行った。結果を図3に示す。計算結果は実測のラマンスペクトルを非常によく再現している。 $[bmim]Cl$ の 625 cm^{-1} 、 $[bmim]Br$ の 603 cm^{-1} のバンドおよび $[bmim]Cl$ の

730 cm^{-1} 、[bmim]Br の 701 cm^{-1} のバンドはそれぞれ類似のイミダゾリウム環の振動に帰属される。これらのバンドの振動数の違いは C_9 炭素における CH_2 の横揺れ振動とのカップリングの程度の相違に由来する。また、[bmim]Br に現れる 500 cm^{-1} のバンドはブチル基の骨格変角振動に対応している。従って、[bmim]Cl と [bmim]Br のラマンスpekトルの違いが、結晶内の環境の相違によるものではなく、カチオンの構造の相違すなわちブチル基のコンフォメーションの相違によるものであることが結論できる。そして、 C_8 - C_9 炭素でのコンフォメーションは、500~730 cm^{-1} 付近のバンドによって区

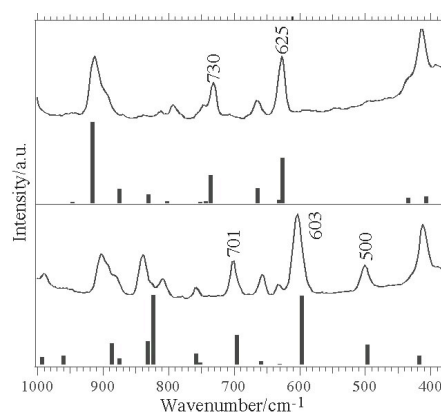


図3

別することができる。結晶でのカチオンには2種類の構造があることが明らかになった現在、イオン液体の液体状態でのカチオンの構造に興味を持たれる。イオン液体 [bmim]BF₄ のラマンスpekトルを [bmim]Cl、[bmim]Br のスペク

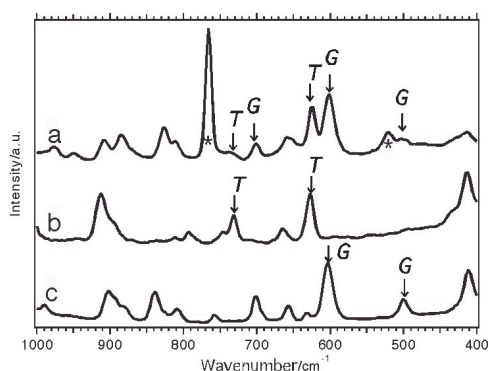


図4

トルとあわせて図4に示す。[bmim]BF₄ のラマンスpekトルでは500~730 cm^{-1} 付近のバンドは [bmim]Cl、[bmim]Br のスペクトルを足し合わせたものに酷似しているが、これはイオン液体中ではアルキル鎖のコンフォメーションが C_8 - C_9 結合のまわりでT型とG型が混在していることを示唆している。 C_9 - C_{10} 軸まわりコンフォメーションについては500~730 cm^{-1} のキーバンドからは分ならず、現在、高波数側の振動の解析を行っている。

図5に $[\text{C}_n\text{-mim}]\text{PF}_6$ ($n=3\sim 8$ 、 $n=2$ に関しては $[\text{C}_2\text{-mim}]\text{PF}_6$ は常温で固体であるため、液体である $[\text{C}_2\text{-mim}]\text{BF}_4$ を代わりに示した) のラマンスpekトルを示した。ここでも500~730 cm^{-1} のキーバンドの存在から、 $n=3\sim 8$ において C_8 - C_9 結合まわりの回転異性体がイオン液体中の混在することが分かる。 $n=2$ の場合は C_9 炭素が存在しないため、 C_8 - C_9 が *gauche* 的なカチオンのバンドのみ現れている。603 cm^{-1} (*gauche*) および625 cm^{-1} (*trans*) のバンドの強度を比べると、はアルキル鎖の炭素数が大きくなるにつれ、625 cm^{-1} のバンドが相対的に大きくなっており、この結果はアルキル鎖の長さが伸びることによって *trans* 体の割合が増加することを示唆している。以上の結果により、イオン液体中の $[\text{C}_n\text{-mim}]^+$ において、アルキル鎖のコンフォメーション異性が一般的な性質であり、アルキル鎖の長さによってそれぞれの異性体の存在比が変化することが明らかになった。

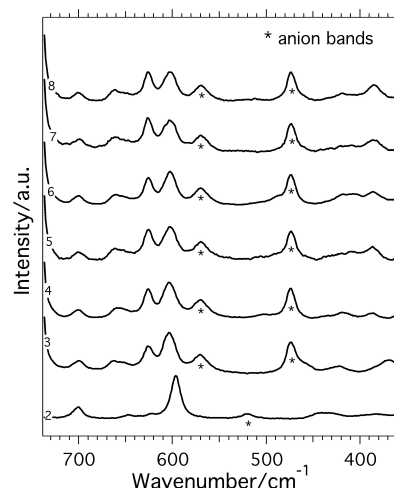


図5 (数字はアルキル鎖の炭素数)

[1] Saha et. al. *Chem. Lett.*, in press.