

2P012 イオン液体の液体構造と回転異性体間のエネルギー差

(東大院理) 小澤亮介、林賢、Saha Satyen、濱口宏夫

[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、その極性、不揮発性、不燃性などの性質から、多方面からの注目を集めている。イオン液体はイオンのみから構成されるため、通常分子性液体とは異なった独自の液体構造が存在する可能性がある。イオン液体の新規な性質、物性を理解する上でも構造化学的研究は重要であるが、その液体構造に関する報告は未だ数少ない。我々はこれまでに、常温イオン液体の前駆体である塩化ブチルメチルイミダゾリウム(室温で固体)が結晶多形を持ち、その多形の特徴的な構造が主にブチル基のコンホメーションの回転異性体であることを、X線結晶解析、ラマンスペクトルによって明らかにしている[1][2]。また、ブチルメチルイミダゾリウム系のイオン液体中ではこれらの回転異性体が混在することが確認されている[3]。

本研究では、代表的なイオン液体であるアルキルメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸について、ラマンスペクトルを複数の温度で測定した。各回転異性体に帰属される振動バンドの面積強度比を温度の逆数に対してプロットすることで、各異性体間のエンタルピー差の定量的な見積もりを行い、イオン液体の液体構造やイオン液体の物性に対するアルキル鎖のアルキル鎖の役割について検討した。

[実験]

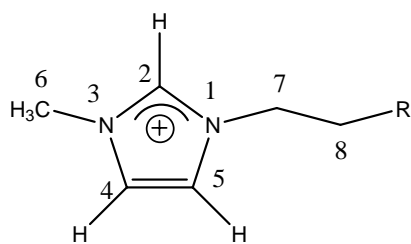


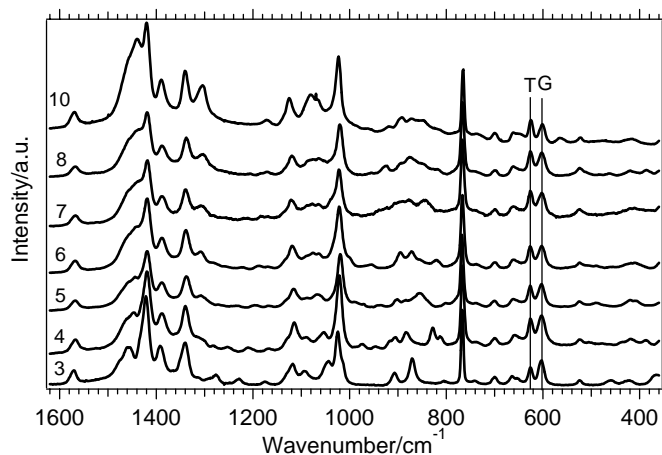
図1 $[C_n\text{mim}]^+$ の構造式

イオン液体としてアルキルメチルイミダゾリウムテトラフルオロホウ酸 ($[C_n\text{mim}]\text{BF}_4$; 図1参照。nはアルキル鎖の炭素数)を当研究室で合成、精製して用いた。ラマンスペクトルの測定は当研究室で製作したアルゴンイオンレーザー(514 nm)、液体窒素冷却のCCDカメラを用いた装置で行った。Gaussian98によるカチオンの構造最適化、振動数計算(B3LYP/6-311G+**)もあわせて行った。

[結果と考察]

すでに述べたように、アルキルメチルイミダゾリウム系のイオン液体には、 C_7 - C_8 軸に関して *trans* 体、*gauche* 体の回転異性体が混在することが知られている。アルキル鎖の C_7 - C_8 軸回りのコンホメーションは 602cm^{-1} と 625cm^{-1} のバンドで見分けることができる。すなわち、 602cm^{-1} のバンドは *gauche* 体、 625cm^{-1} のバンドは *trans* 体に帰属されるバンドである。図2に

$[C_n\text{mim}]\text{BF}_4$ のラマンスペクトルを示す。図2より、いずれのイオン液体でも C_7 - C_8 軸に関する *trans* 体、*gauche* 体の回転異性体が存在し、アルキル鎖の長さによってその存在比が変化することが分



かる。

これら 602cm^{-1} と 625cm^{-1} のバンドの強度比を温度の逆数 (RT) に対してプロットしたグラフ

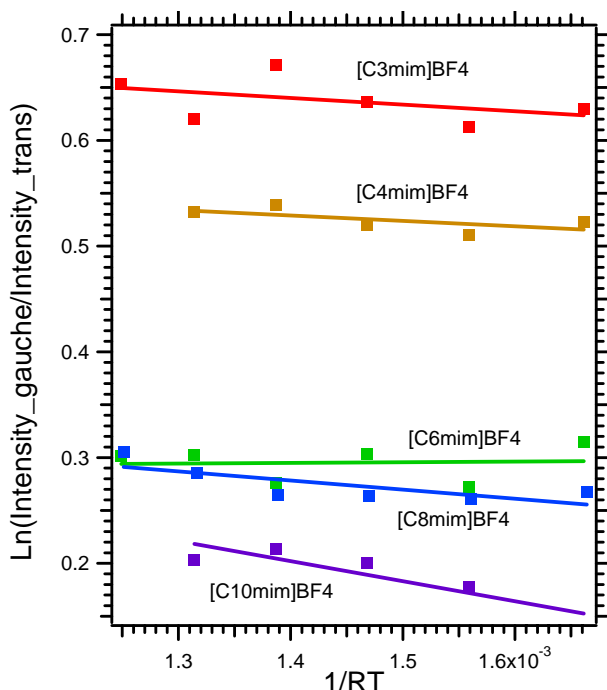


図3 *trans-gauche* バンドの面積強度比の温度依存性

表 1

	$E(\textit{gauche} - \textit{trans})$	融点 ^[4]
[C ₃ mim]BF ₄	0.06 ± 0.06 kcal/mol	-13.9 *
[C ₄ mim]BF ₄	0.05 ± 0.03 kcal/mol	-71.0 *
[C ₆ mim]BF ₄	-0.01 ± 0.05 kcal/mol	-82.4 *
[C ₈ mim]BF ₄	0.09 ± 0.04 kcal/mol	-78.5 *
[C ₁₀ mim]BF ₄	0.19 ± 0.05 kcal/mol	-4.2

*印はガラス転移温度を表す。

小さいとき ($n=3,4,6,8$) には [C_nmim]BF₄ はガラス転移を起こすが、エンタルピー差が大きいとき ($n=10$) ではガラス転移を起こさず、比較的高い温度で結晶化することから、アルキルイミダゾリウム系のイオン液体において、エネルギー差の小さいアルキル鎖のコンホマーが複数存在することが、イオン液体の融点やガラス転移温度、ガラス転移のしやすさといった性質に結びついている可能性が示唆された。

を図3に示す。このプロットの傾きは C₇-C₈ 軸回りの *trans* 体、*gauche* 体の間のエンタルピー差に対応する。それぞれのイオン液体における C₇-C₈ 軸回りの *trans* 体、*gauche* 体間のエンタルピー差をまとめたものが表1である。[C₆mim]BF₄ を除いて、どのイオン液体においても、*trans* 体の方が安定であった。また、[C₈mim]BF₄、[C₁₀mim]BF₄ といったアルキル鎖の長さが長いものに関しては、エンタルピー差は実験誤差に対して有意に大きくなっている。

[C₃mim]⁺における *trans* 体、*gauche*(+)体 *gauche*(-)体のエネルギー計算では *trans* 体を基準として *gauche*(+)体は約 0.6kcal/mol、*gauche*(-)体は約 0.2kcal/mol エネルギーが高かった。[C₁₀mim]BF₄ を除いて実測のエンタルピー差が、計算によって求めたエネルギー差よりも小さいこと、アルキル鎖の長さによって変化することから、このエンタルピー差はカチオン単独の回転異性体間のエンタルピー差に対応するのではなく、イオン液体中での部分的な構造間のエンタルピー差を反映していることが考えられる。また、エンタルピー差が小

[1] S. Hayashi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 498 (2003).

[2] S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 740 (2003).

[3] R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 948 (2003).

[4] J. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2133(1999).