

液体の結晶化とその単結晶 X 線構造解析

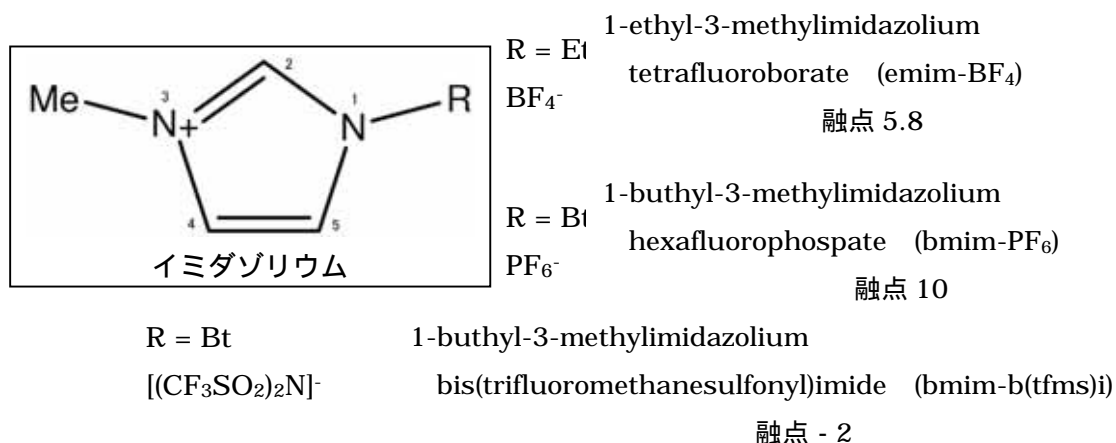
(東工大院理工) 吉田健一 植草秀裕

序論 イオン液体は塩でありながら蒸気圧がない液体であり、耐熱性・不燃性、酸化・還元耐性、両親媒性などといった特徴を持つ。そのため、環境調和型溶媒や新しい電気化学材料など様々な利用が期待できる。しかし、特性と分子構造の関係についてはよくわかっておらず、特に融点が高い理由については様々な議論がなされている。また、常温で液体であるものを特に RTIL(room-temperature ionic liquid)と呼び、融点が高いが常温では固体であるイオン液体も多く存在する。

常温で固体であるイオン液体の結晶構造は多数解析されているが、より重要である RTIL に関しては結晶の作成が難しく、その結晶構造はこれまでほとんど知られていない。イオン液体の物性との関係を議論するうえで結晶構造は欠かせないものである。特に、イオン液体は液体中に局所的な構造があり、その構造と結晶構造の関係について興味もたれている。このためイオン液体の結晶構造はイオン液体の物性についての研究の発展には欠かせないものである。

本研究では、RTIL の融点と結晶構造の相関を調べるために"in situ crystallization"を用い三つの RTIL の単結晶を作成して、結晶 X 線構造解析を行なった

実験 本研究では以下の三種類のイミダゾリウム系のイオン液体を用いた。



最初に DSC によりこれらの融点や温度変化に対する挙動を観測し、それを元に" *in situ* crystallization method"で単結晶を作成した、この結晶を用い単結晶 X 線回折実験を行った。測定には RIGAKU R-AXIS RAPID を用いた。

結果と考察 それぞれ emim-BF₄ は P2₁/c、bmim-PF₆ は C2/c、bmim-b(tfms)i は P2₁/c の空間群で結晶化した。

DSC において結晶多形の存在を示すような熱量の変化が見られたが、今回の実験では

一種類の結晶構造しか得られなかった。

得られた構造はイミダゾール環の2位の水素とアニオンの間に強い水素結合がある、側鎖アルキル基の1位の炭素がイミダゾール平面から大きくねじれている、といったこれまで観測されているイミダゾリウム系のイオン液体の構造の多くと共通する特徴が見られた。

また、emim-BF₄ とbmim-PF₆ではアニオンとカチオンが層状に重なり合う構造が見られ、これは液体中での局所的な構造との関係のあるものであると考えられる。

今回測定した三種のイオン液体はすべて結晶中に動的な乱れ構造を持っていた。emim-BF₄ とbmim-PF₆はアニオンに、bmim-PF₆とbmim-b(tfms)iはカチオンのブチル基に乱れ構造が見られた。こうした動的な乱れ構造はパッキングが密でないことを反映しているものである。そのためこれらのイオン液体がbmim-Cl(融点 77)などと比べても融点が低くなっているのではないかと考えられる。

