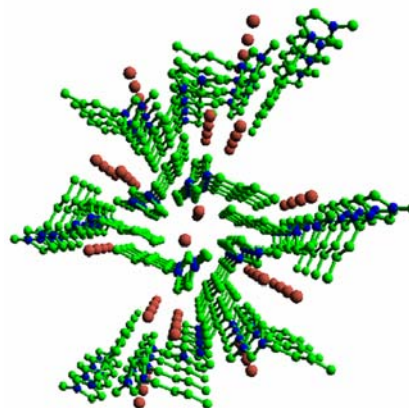


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-2. イオン液体の液体構造

概要（200字以内）

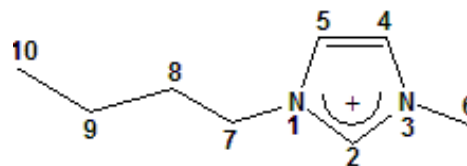
イオンのみから構成されているにも拘わらず、室温付近で液体である一連の化合物をイオン液体と呼ぶ。アルキルメチルイミダゾリウムカチオンを含む一連のイオン液体中には、通常の分子液体には見られない規則的な局所構造が存在する可能性が高い。この局所構造は、結晶中の構造が部分的に残存したものと考えられ、その大きさは10nm~100nmのオーダーであると推定されているが、より明確な構造の決定は今後の研究を待たなければならない。イオン液体が示す様々な特異的性質は、この局所構造と関連するものと考えられている。



C<sub>4</sub>mimCl (Crystal I) の結晶構造

現状と最前線

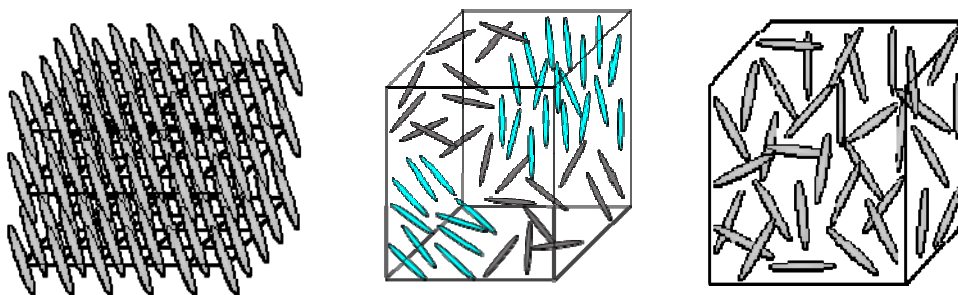
アルキルメチルイミダゾリウムカチオン (C<sub>n</sub>mim<sup>+</sup>と略す、nはアルキル基の炭素数) を含むイオン液体群は、イオン液体のプロトタイプとして広範に研究されている。何故イオン液体が室温付近でも液体であるのか、また分子液体とどのように異なるのか、など基本的な問題に答えるための物理化学的研究も、主としてこのC<sub>n</sub>mim系イオン液体を対象として進められてきた。とくに、C<sub>4</sub>mim系イオン液体は実験、理論の両面から最も詳しく調べられている。2003年にC<sub>4</sub>mimClの結晶多形が発見され、X線結晶構造解析がなされた。その結果、C<sub>4</sub>mimカチオンのブチル基の2種の内部回転異性体、即ちC<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>とC<sub>8</sub>-C<sub>9</sub>結合のまわりの内部回転がトランス-トランス(TT)型およびゴーシュ-トランス(GT)型、が存在することが明らかになった。続いて、結晶および過冷却状態のラマンスペクトルから、液体では少なくとも2種の回転異性体、C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>結合のまわりがトランス型のもの、ゴーシュ型のもの、とが共存することが明らかにされた。この回転異性体の共存は、C<sub>4</sub>mimClの過冷却液体だけでなく、他の室温イオン液体C<sub>4</sub>mimX (X=I, BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>など)でも見出され、またアルキル基の長さが長くなっても(n=6, 8, 10)同様であることが明らかとなった。



ブチルメチルイミダゾリウムカチオン  
C<sub>4</sub>mim<sup>+</sup>

ラマンスペクトルの温度変化から求められた回転異性体間のエンタルピー差 ( $\Delta H=H_G-H_T$ ) は、有機分子液体中の典型値 ( $0.6 \text{ Kcal mol}^{-1}$ ) に比べて有意に小さく、炭素鎖の長さに依存して変化した ( $n=4$  で  $0.01 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 、 $n=6$  で  $-0.01 \text{ Kcal mol}^{-1}$ 、 $n=8$  で  $0.09 \text{ Kcal mol}^{-1}$ )。この結果は、イオン液体中の  $C_n\text{mim}$  カチオンのアルキル基は、分子液体中と異なり、強い相互作用下に置かれていることを意味する。アルキル基間の強い相互作用は、 $C_4\text{mimCl}$  の TT 型結晶中のブチル基に顕著に見られることから、イオン液体中には結晶構造が部分的に残存して局所構造を形成している可能性が指摘された (図) [1]。

このような局所構造の存在の可能性は、ラマン分光だけでなく、X線回折、中性子回折、輸率測定、CARS (Coherent anti-Stokes Raman Scattering) 信号の空間分布、超高速光励起ダイナミクスなどの実験からも指摘され、また分子動力学シミュレーションでも再現された。サイズが異なる局所構造の存在は、無数の浅いエネルギー極小を与える。その結果、イオン液体の自由エネルギー地形図は極めて複雑なものとなり、熱力学的緩和時間が極めて長くなることが予想される。イオン液体は、液体の極限的プロトタイプとして、また物質の熱力学的平衡と相構造をより深く理解するうえで極めて興味深い研究対象である。



イオン液体の液体構造の概念図：結晶 (左)、イオン液体 (中)、液体 (右)

[1] Hamaguchi, H.; Ozawa, R. Structure of Ionic Liquids and Ionic Liquid Compounds: Are Ionic Liquids Genuine Liquids in the Conventional Sense?. *Adv. Chem. Phys.*, **2005**, *131*, 85-104.

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題  
イオン液体の液体構造と熱力学的特異性の解明  
アルキルイミダゾリウム系イオン液体中の局所構造の定量的解明
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題  
物性値を規定したイオン液体設計法の確立  
イオン液体中の局所構造の外部制御

#### キーワード

液体構造、局所構造、熱力学的安定性、機能液体

( 執筆者： 濱口 宏夫 )