

[Rmim][Tf₂N](R: ethyl, butyl, hexyl)のガラス転移と多形現象

(東工大応セラ研*, 千葉工大工**) 川路 均*, 市川茉莉絵**, 筑紫 格**,
阿竹 徹*

【はじめに】一般に有機液体の融点は分子の分子量が増加すると高温側に移動し, 単純なイオン結晶であるアルカリ金属ハロゲン化物の融点は陽イオンあるいは陰イオンの原子量が増加すると低下する. イオン液体はこのどちらの性質を示すのか, その融点が通常のイオン結晶よりも非常に低く, 有機分子の場合の融点に近いこととも関連して, 非常に興味深い. また, 構成するイオンの分子構造の自由度が比較的高く, それに起因した多形現象が現れることから, その多形現象の熱力学的観点からの理解も重要である. そこで我々は, 1-*R*-3-methylimidazolium (*R*: アルキル基) の Tf₂N 塩について, 結晶相およびイオン液体相間のエントロピー差およびエンタルピー差を正確に決定し, イオン性液体における融解現象および多形現象を熱力学的観点から系統的に解明することを目的として極低温から液相に至る広い温度範囲で熱容量測定を行っている. 本研究では, 1-ethyl-3-methylimidazolium tri(fluoromethylsulfonyl)imide ([emim][Tf₂N])について, 液体ヘリウム温度から液体にいたる広い温度範囲で精密熱容量測定を行い, その熱的挙動を他の[Rmim][Tf₂N](*R*: butyl, hexyl)と比較した.

【実験】東京化成工業(株)製[emim][Tf₂N]試料を真空中での Freeze & thaw 法により脱ガスした後, 大気に触れさせることなく試料容器に導入し, 熱交換用のヘリウムガス 10 kPa を導入して封入した. この試料を用いて研究室既設の断熱型熱量計を使用して 13 ~ 310 K の温度範囲で熱容量測定を行った. 測定に用いた試料量は 8.2774g であった. [bmim][Tf₂N] および [hmim][Tf₂N]については, それぞれ関東化学(株)および Merck 社製試料を用い, 同様な手法で測定を行っている.

【結果と考察】[emim][Tf₂N]の熱容量測定結果を Fig. 1 に示す. 液相は 245 K 付近までは比較的安定に過冷却し, 過冷却液体状態の熱容量測定が

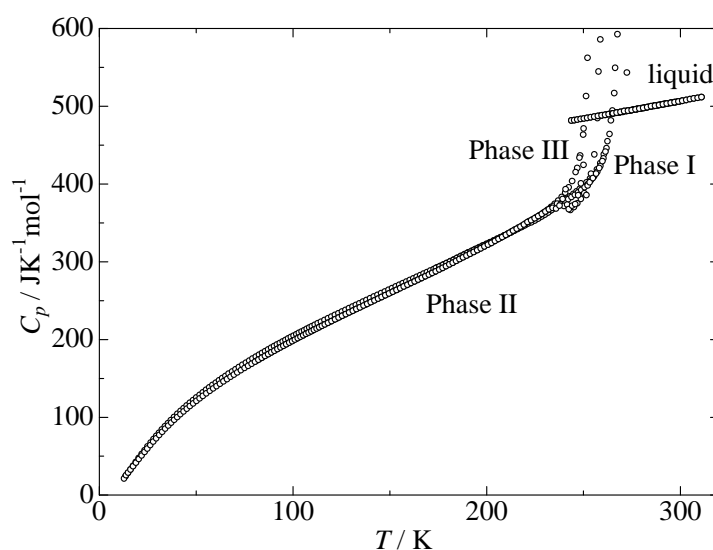


Fig. 1 [emim][Tf₂N]の低温熱容量.

可能であった．それ以下に冷却すると結晶化が起こり，ガラス状態は実現できなかった．[bmim][Tf₂N]および[hmim][Tf₂N]については約 183 K のガラス転移温度で容易にガラス化したことから，アルキル基の鎖長がガラス転移に大きく影響していることがわかる．一方，[bmim][Tf₂N]や[hmim][Tf₂N]と同様に結晶化の方法によって幾つかの多形が出現した．230 K 程度以下で結晶化を行うと融点 262 K の II 相が出現した．この相は 250 K 付近で長時間保つと発熱が起こって，不可逆的に最安定相と考えられる I 相に変化した．また，この II 相の熱容量は 200 K 以下では最安定 I 相の熱容量よりも小さくなっており，分子が結晶中でより密に充填されているものと予想された．最安定相 (I 相) についての部分融解法による純度決定の結果，純物質の融点は 271.4 K であり，測定した試料の純度は 99.3 %であることがわかった．また，融点直下の I 相では[bmim][Tf₂N]や[hmim][Tf₂N]と類似の熱容量が履歴に依存する複雑な融解前駆現象が観測された．一方，断熱状態下で結晶化を行うと，融点 257K の III 相が出現する場合もあった．

[bmim][Tf₂N]および [hmim][Tf₂N]の最安定相の熱容量と比較して Fig. 2 に示す．熱容量は，アルキル基の鎖長の増加による分子内振動モードの増加にともなって，[emim][Tf₂N]， [bmim][Tf₂N]， [hmim][Tf₂N]の順で増加している．特に液体領域では C₂H₄ 基当りの増加量がほぼ同じ (298.15 K で 62 JK⁻¹mol⁻¹) になり，アルキル基を有する他の有機液体と同様に熱容量

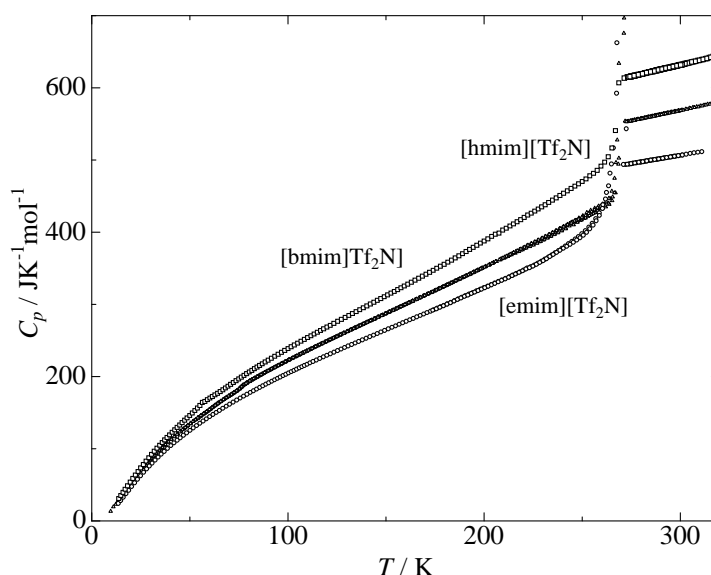


Fig. 2 [Rmim][Tf₂N]の最安定相の低温熱容量.

の増加分がアルキル基の鎖長の増加分に比例する傾向が見られた．一方，[bmim][Tf₂N]および[hmim][Tf₂N]の融点はそれぞれ 270.4 K , 272.1 K であり，[emim][Tf₂N]を含めてほぼ同じであった．[emim][Tf₂N]の I 相の融解エンタルピーは 21.5 kJmol⁻¹，融解エントロピーは 79.1 JK⁻¹mol⁻¹ である．アルキル基の鎖長の長い[bmim][Tf₂N]や[hmim][Tf₂N]の融解エンタルピーは 24.0 kJmol⁻¹，27.9 kJmol⁻¹と 10~30 %大きいにもかかわらず，融点は 0.3 %程度しか変化していない．アルキル基の鎖長の増加によるファンデルワールス力による凝集エネルギーの増加分と融解におけるアルキル基の乱れに関する融解エントロピーの増加分が相殺して融解温度がほとんど変化していないものと考えられる．