

1P026

イオン液体 1,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide の相転移とダイナミクスとの関連性

○宮野 梢¹⁾ 今成 司¹⁾ 向井 知大²⁾ 関 宏子³⁾ 西川 恵子¹⁾

¹⁾千葉大学院・融合科学 ²⁾慶大・文 ³⁾千葉大・分析センター

【研究背景】

イオン液体は、カチオンとアニオンから構成される塩でありながら室温付近に融点をもち、難揮発性、難燃性、高イオン伝導度などの優れた性質を示す物質である。これらの性質を利用して現在、反応溶媒や電気化学デバイスなどへの応用が期待されている。我々は、イオン液体中の部分構造と相転移、運動性などの関連が明らかにしてきた^{1)~3)}。しかし、これらはカチオンの部分構造に関する報告のみに限られていた。そこで本研究では、アニオンについての知見を得ることを目的として、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf₂)アニオンに着目し、相転移と NTf₂ アニオン及びイミダゾール系カチオンのダイナミクスとの関連性を示差走査熱量測定(DSC)と核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて追求する。

【実験】

試料として、1,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (以下、

[C₁mim] NTf₂、Fig.1)を選択した。研究室で合成

した試料を真空ラインにて 10⁻³Pa 以下で 24 時間以上放置し、水分や不純物を取り除いた後、窒素置換したグローブボックス中で調製して用いた。

千葉大・教育学部の東崎らによって製作された高感度熱量計と超高感度 DSC を用いて、温度変化に伴う熱の出入りを測定した。また、パルス NMR 装置(JEOL Mu-25)を用いて ¹H の緩和時間 T_1 ・ T_2 を、高分解能 FT-NMR 装置(JEOL LA-400)を用いて ¹H、¹³C、¹⁹F の 1 次元 NMR スペクトルと緩和時間 T_1 を温度の関数として測定した。

【結果と考察】

自作高感度熱量計による測定結果を Fig.2 に示す。降温過程の 280K で急激な結晶化、昇温過程の 297K 前後で広い温度範囲に渡る融解が起こっていることが分かった。また、昇温過程の 290K 前後に小さく吸熱のピークが見られる。このピークはアニオンの立体構造変化が関係している可能性があり、現在考察を進めている。

Mu-25 による ¹H の T_1 ・ T_2 の測定結果を Fig.3 に示す。図から明らかなように、降温過程において、

T_1 、 T_2 ともに 283K において相転移(結晶化)を起こし不連続に変化する。結晶化後も温度の降下に伴い T_1 の減少が見られ、213K にて最小点が観測された。BPP(Bloembergen, Purcell, Pound)の磁気双極子相互作用の理論によると⁴⁾、緩和速度(1/ T_1)は次式のよう

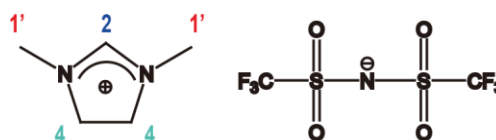


Fig1. [C₁mim] NTf₂

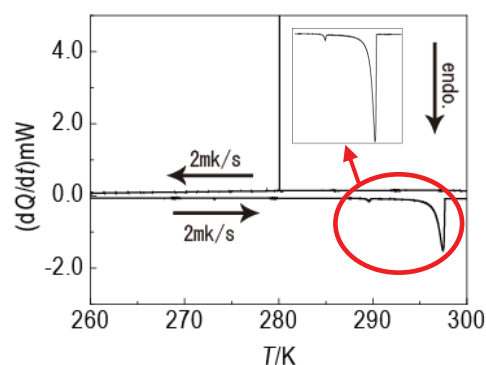


Fig.2 C₁mimTFSA の熱流チャート

に表される。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{5r^6} [J(\omega) + 4J(2\omega)]$$

ここで、 γ は磁気回転比、 h はプランク定数 ($\hbar = h / 2\pi$)、 r は核間距離、 $J(\omega)$ はスペクトル密度 $J(\omega) = \tau_c / (1 + \omega^2 \tau_c^2)$ (ω : 観測周波数、 τ_c : 相関時間) である。280~240K の固相領域において T_1 が温度の降下に伴い減少することは、 $\omega \tau_c \ll 1$ が満たされて、 $1/T_1 \propto \tau_c$ が成り立っていることを意味する。つまりスピンの速く運動していることを意味している。したがって、固体状態であるにもかかわらず、イミダゾール環のメチル基が高速 ($\tau_c \ll 6.4 \times 10^{-9}$ s) の運動性をもっていることを示している。昇温時には T_1 が凝固点まで降温時の値をたどりさらに融点(約 303K)まで温度と共に増加している。 T_2 は融点までほとんど一定の値をとり、融点において不連続に変化する。また、330K 以上の高温領域において、 T_1 と T_2 が一致していない。これは単純な双極子相互作用の緩和過程と矛盾している。この理由についても現在考察を進めている。

降温過程における ^{13}C - T_1 の測定結果を Fig.4 に示す。各 ^{13}C の T_1 とも温度の低下に伴い単調に減少しており、各部位間で傾きが異なっている。また、各部位の相関時間は“local”と“overall”(イミダゾール環全体)の和であると考え、以下の式が成り立つ。

$$\frac{1}{\tau_c^{obs}} = \frac{1}{\tau_c^{local}} + \frac{1}{\tau_c^{overall}}$$

したがって、 $\omega \tau_c \ll 1$ が成り立つ温度領域において

$$\frac{1}{\tau_c^{obs}} = \frac{1}{\tau_c^{local}} + \frac{1}{\tau_c^{overall}} = N_H \left(\frac{\gamma_C \gamma_H \hbar}{r^3} \right)^2 T_1 \quad \frac{1}{\tau_c^{overall}} = \frac{1}{\tau_c^{ring}} = \left(\frac{\gamma_C \gamma_H \hbar}{r^3} \right)^2 T_1^{ring}$$

とすることが出来る。これらの関係から C1'位の τ_c^{local} を計算した結果を Fig.5 に示す。イミダゾール環 C1'位の τ_c^{local} (メチル基の回転運動)が τ_c^{ring} よりも一桁短いことが分かる。このことから、 τ_c^{obs} はメチル基の回転によって支配されていることが証明され、Fig.3 における考察とも一致する。

【参考文献】

- 1) M. Imanari, et al., *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 89-93 (2008).
- 2) M. Imanari, et al., *Magn. Reson. in Chem.*, **47**, 67-70 (2008).
- 3) M. Imanari, et al., *Bull. Chem. Soc. Japan*, (Submitted).
- 4) N. Bloembergen, et al., *Phys. Rev.*, **73**, 679 (1948).

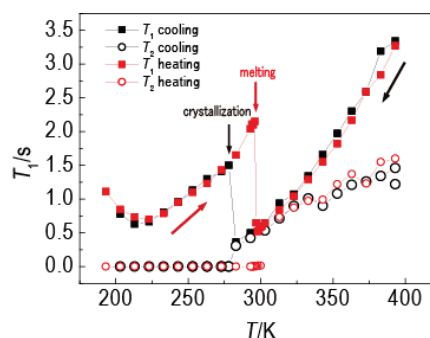


Fig.3 ^1H - T_1 ・ T_2 測定結果

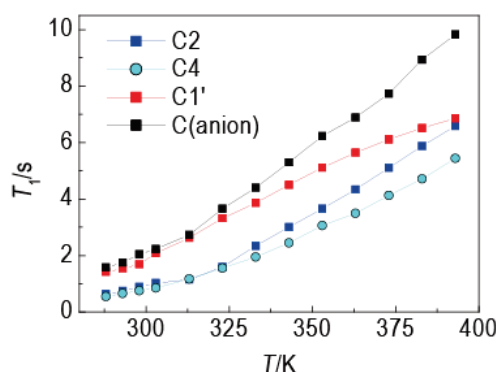


Fig.4 ^{13}C - T_1 測定結果

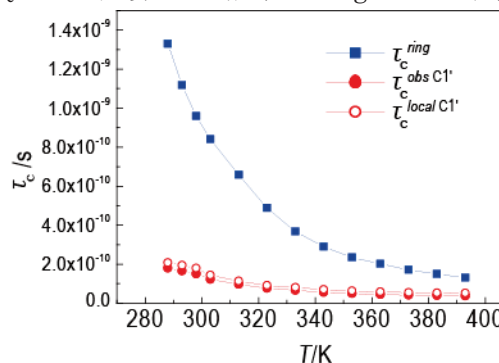


Fig.5 ^{13}C - T_1 測定結果