

非芳香族系イオン液体の相挙動

(千葉大院・融合) ○星野 晋平, 遠藤 太佳嗣, 西川 恵子

【序】 イオン液体は難燃性・難揮発性・高イオン伝導性・高耐熱性などの性質を持つイオンだけから成る液体であり、分子性液体と異なる性質を持つことから様々な分野で研究されてきた¹⁾。特に相挙動の分野では、長い過冷却領域、構造緩和、複雑な相転移挙動の存在などの特異的な現象が報告されており、芳香族系イオン液体であるimidazoliumの研究では、カチオンの持つ柔軟な測鎖アルキル基による立体配座の違いがこれらの相挙動に対し、大きな役割を果たしていることが明らかにされてきている^{2,3)}。本研究ではイオン液体の持つ環構造に着目して、芳香族系イオン液体とは違い環構造自身が柔軟性を持つ、非芳香族系イオン液体の相挙動の解明を目的とした。融解・結晶化・固-固転移等に伴う熱量とラマンスペクトルの変化を、芳香族系イオン液体との比較を通して議論した。

【実験】 本実験を行うに当たり、**Table 1. 測定試料**

非芳香族系イオン液体は

1-butyl-1-methylpyrrolidinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpyr]PF_6$)と

1-butyl-1-methylpiperidinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpip]PF_6$)を、

芳香族系イオン液体には

1-butyl-3-methylimidazolium

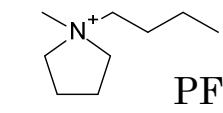
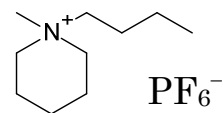
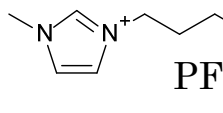
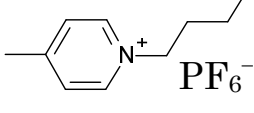
hexafluorophosphate ($[C_4mim]PF_6$)と

1-butyl-4-methylpyridinium

hexafluorophosphate ($[C_4mpy]PF_6$)を

使用した。なお、測定に使用した各イオン液体のカチオンに修飾されているアルキル基は、メチル基とブチル基に統一した。用いた試料の構造をTable 1.に示す。測定には自作の熱量計にラマン分光計(HoloLab 5000, Kaiser Optical Systems)を組み込んだ同時測定装置⁴⁾を用いた。

【結果と考察】 各イオン液体の熱量計とラマン分光計から得られた測定結果の内、六員環を持つ $[C_4mpip]PF_6$ と $[C_4mpy]PF_6$ の結果をFig. 1.に示す。まず熱量測定の結果より、両物質とも複雑な相挙動を持つことが確認された。両物質を比較すると、芳香族系である $[C_4mpy]PF_6$ は非常に長い過冷却領域を持ち、降温過程で結晶化は起こらず、冷却後昇温過程で結晶化が起こるのに対し、非芳香族系である $[C_4mpip]PF_6$ は過冷却領域が非常に短く、降温過程で結晶化が起こるという違いが確認された。また、融解に伴うエンタルピー・エントロピーを比較すると、芳香族系に比べて非芳香族系である $[C_4mpip]PF_6$ の値は小さく、特に融解エントロピーの値が $13.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と、 $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 未満であることから、柔粘性結晶であることが示唆された⁵⁾。

	五員環	六員環
非芳香族系	 $[C_4mpyr]PF_6$	 $[C_4mpip]PF_6$
芳香族系	 $[C_4mim]PF_6$	 $[C_4mpy]PF_6$

続いてラマン分光測定の結果についてまとめる。芳香族系である[C₄mpy]PF₆は490, 920, 1250, 1380, 1470 cm⁻¹付近で液体と結晶のスペクトルの形状が大きく変わることが確認された。量子化学計算の結果から、[C₄mim]PF₆と同様に、ブチル基の持つ立体配座の変化が相挙動に影響を与えていることが示された。一方、非芳香族系である[C₄mpip]PF₆は熱量のピークの前後でスペクトルの形状はほとんど変わらず、わずかにスペクトルの強度比が変わったのみであった。このことから、非芳香族系イオン液体は、結晶と液体でとりうる構造にほとんど違いがなく、また結晶状態においても液体と同様に複数の構造が存在し、相転移の前後でその存在割合が変化しているということが示された。

以上のことは五員環を持つイオン液体においても同様の傾向が確認されている。すなわち、環構造の持つ柔軟性がイオン液体の相挙動に大きく影響を及ぼしていることが示唆された。

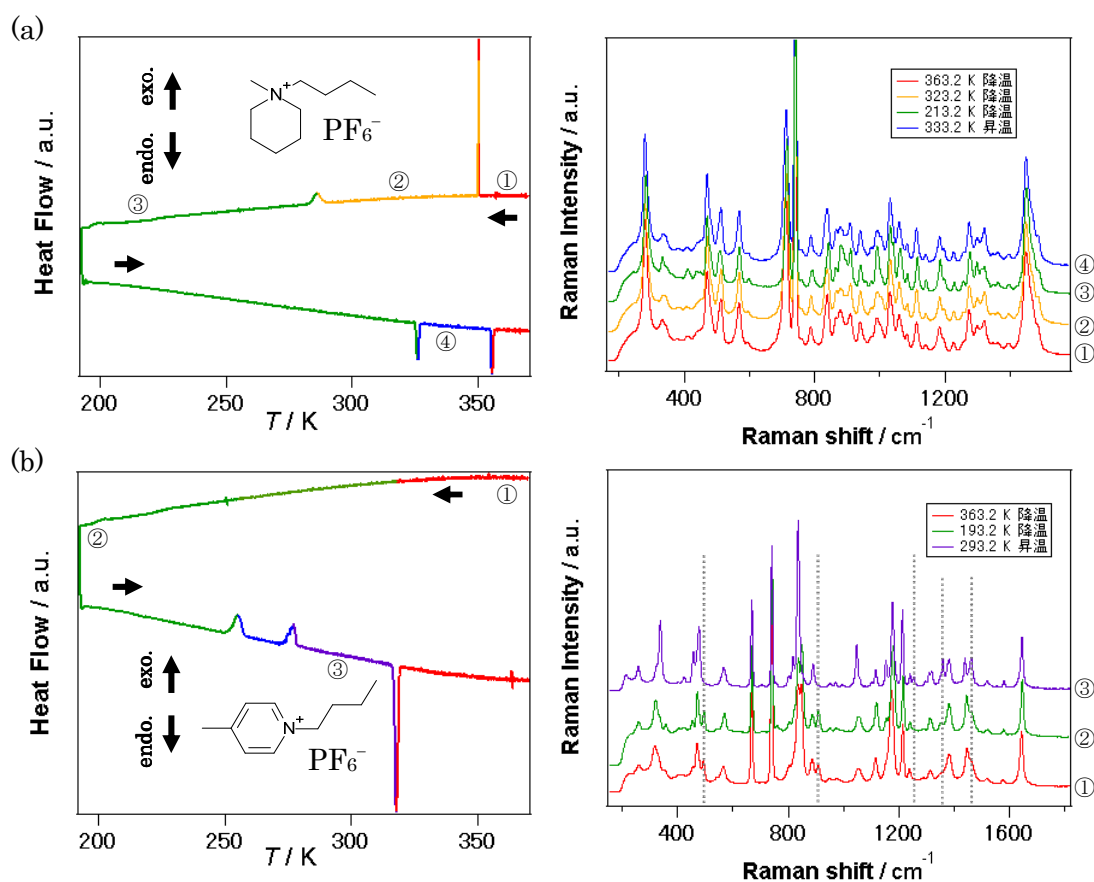


Fig. 1. (a) [C₄mpip]PF₆ (b) [C₄mpy]PF₆ の
(左)熱量トレースと(右)ラマンスペクトル

参考文献

- 1) イオン液体Ⅱ - 驚異的な進歩と多彩な近未来 - (監修：大野弘幸), シーエムシー出版 (2006)
- 2) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki and K. Nishikawa; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 407–411 (2010)
- 3) T. Endo, T. Kato and K. Nishikawa; *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9201–9208 (2010)
- 4) T. Endo and K. Nishikawa; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 1775–1779 (2008)
- 5) J. Timmermans; *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1–8 (1961)