

1P080

アミドアニオンの立体配座変化のイオン液体の融解・結晶化挙動への影響

(千葉大院・融合¹、UC Davis²、千葉大・分析センター³、千葉大・教育⁴)

○藤井幸造¹、遠藤太佳嗣²、今成司³、東崎健一⁴、西川恵子¹

Melting and crystallization behavior of ionic liquids by accompanying conformational change of amide anion

(Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba Univ.¹, UC Davis², Chemical Analytical Center, Chiba Univ.³, and Faculty of Education, Chiba Univ.⁴)

○Kozo Fujii¹, Takatsugu Endo², Mamoru Imanari³, Ken-ichi Tozaki⁴, and Keiko Nishikawa¹

【序】 イオン液体は室温付近で液体状態にある低融点の塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性、広い電位窓などの特性を有し、構成イオン種の組み合わせやイオンのデザインにより物性制御や機能開発が可能のためデザイナー液体とも呼ばれている。グリーンケミストリーとして反応溶媒、潤滑剤、電気化学デバイス他広く産業界での応用が期待されているが、物理化学的な性質が、十分に理解されているとは言い難い。熱物性としては長い過冷却領域、構造緩和、複雑な相転移挙動等イオン液体ならではの特異な現象も報告されている。^{1,2)} これまで Imidazolium 系カチオンについては側鎖のコンフォーメーションの多様性に伴う相挙動についての多くの報告がなされてきた。本研究では、アミドアニオンを有するイオン液体のアニオンの立体配座変化による融解・結晶化挙動と分子構造の関係を明らかにするために、カチオンは立体配座を持たない 1,3-dimethylimidazolium([C1mim])に固定し、アニオンに bis(fluorosulfonyl)amide(FSA)、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(NTf₂)及び bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide(BETA)を選択し、相挙動とアニオン及びイミダゾール系カチオンのダイナミクスの関連性を熱、ラマン分光測定及び核磁気共鳴分光法を用いて検討する。

【実験】 試料として、Fig.1 に示す[C1mim]FSA

および[C1mim]NTf₂ は第一工業製薬より購入、[C1mim]BETA は、所定の方法により実験室で合成した後、いずれの試料も洗浄、再結晶し、NMR により純度を確認した。更に 2×10^{-2} Pa 以下の真空下で 24 時間乾燥後、窒素置換したグローブボックス中で測定用試料容器に密封した。測定には、自作の熱量計にラマン分光計 (Hololab 500, Kaiser Optical Systems) を組み込んだ同時測定装置³⁾を用いた。なお測定は昇降温速度 5mKs^{-1} 、温度の安定性は $\pm 0.001\text{K}$ で温度範囲 193.15~353.15K ([C1mim]BETA のみ 193.15~333.15K) で行った。また NMR 測定では JEOL 製 MU25 (Pulse NMR 装置、H 共鳴周波数 25MHz) を使用し、¹H の平均化された縦緩和時間 (T_1) を Inversion recovery 法で、横緩和時間(T_2) を CPMG 法 (液体状態) および Solid echo 法(固体状態)で測定した。

【結果と考察】 各イオン液体の熱測定とラマン分光測定の内[C1mim] NTf₂の結果を Fig.2 及び Fig.3 に示す。熱測定の結果より降温過程において 283K で結晶化に伴う発熱ピークが観

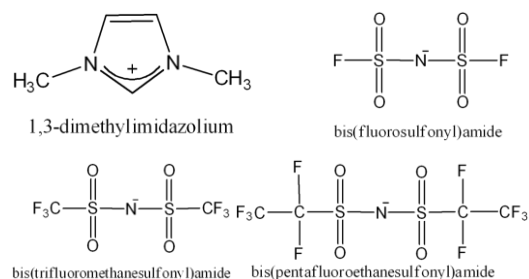


Fig.1 [C1mim], FSA, NTf₂, BETA

測され、昇温過程では 290K と 294K 付近に結晶—結晶転移を示す吸熱のピークが観測された。その後 298K で融点を示す吸熱ピークが認められた。同時に測定したラマン分光測定では、NTf₂ に特有なラマンバンド^{4,5)}の 250~450cm⁻¹で熱測定において観測された吸熱ピークの前後の温度におけるスペクトルより NTf₂ のコンフォーメーション変化による結晶-結晶転移であることが示された。同様な熱測定とラマン分光測定を [C1mim]FSA と [C1mim]BETA についても行いアニオンのコンフォーメーション変化が起因する熱的挙動に関連することが観察された。Gaussian03, 09 による各イオン液体の気相中におけるアニオンの安定構造と各構造における振動スペクトルを算出し、実験で得られたスペクトルの帰属を試みた。アニオンは、結晶状態、液体状態において Transoid、Cisoid^{4,6)}と呼ばれる安定構造を取ることが知られているが、熱測定で掃引速度を遅くすることにより、微細な熱的挙動を捉えることが可能であり、結晶相においても上記安定構造が支配的ではあるものの、中間的な構造の存在が示唆された。

[C1mim] NTf₂、[C1mim]FSA と [C1mim]BETA について NMR による T₁、T₂ の温度掃引実験を行った。このうち [C1mim] NTf₂ の結果を Fig.4 に示す。[C1mim] NTf₂ は、降温過程で 283K で結晶化し、213K で T₁ が極小値を示した。昇温過程で 303K で融解していることが観測された。熱測定で観測された結晶化点とは一致し、又融点とも比較的良好一致を示している。熱測定で観測された 290 と 294K 付近の吸熱ピークに対応した T₁、T₂ の変化は観測されず、アニオンのダイナミクスを詳細に議論するために ¹⁹F の測定が必要である。[C1mim] NTf₂、[C1mim]BETA で共に液体状態で T₁ > T₂ となる原因としてイオン解離における化学交換（スカラー緩和）の影響が考えられる。

【参考文献】

- 1) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **114**, 407(2010)
- 2) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki, and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **116**, 3991(2012)
- 3) T. Endo, and K. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1775(2008)
- 4) K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro: *J. Phys. Chem. B Lett.* **110**, 8179(2006)
- 5) J.C. Lassegues, J. Grodin, R. Holomb, and P. Johansson: *J. Raman Spectrosc.* **38**, 551, 2007
- 6) J.D. Holbrey, W. M. Reichert, and R.D. Rogers: *Dalton Trans.* 2267 (2004)

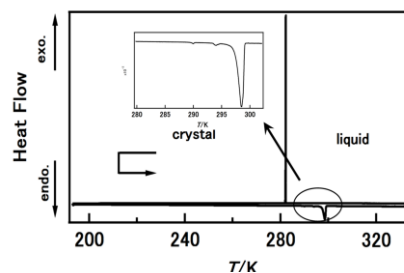


Fig.2 [C1mim] NTf₂ の熱量トレース

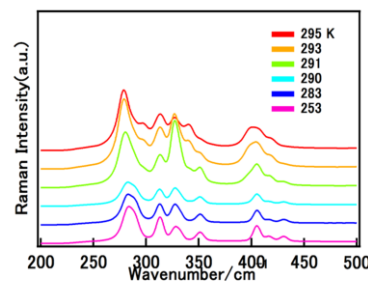


Fig.3 [C1mim] NTf₂ のラマンスペクトル

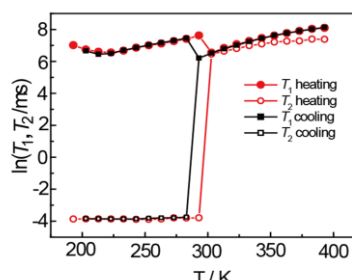


Fig.4 [C1mim] NTf₂ の T₁、T₂