3P050

ピロリジニウム系カチオンからなるイオン液体の相挙動とダイナミクス

(千葉大院融合 1・千葉大学共用機器センター2)
○和智湧斗 1、藤井幸造 1、今成司 2、森田剛 1、西川惠子 1

Phase Behaviors and Dynamics of Ionic Liquids with Pyrrolidinium Based Cations

Yuto Wachi[1], Kozo Fujii[1], Mamoru Imanari[2], Takeshi Morita[1], and Keiko Nishikawa[1]
[1]Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University
[2]Center for Analytical Instrumention, Chiba University
e-mail address : y.wachi@chiba-u.jp

１、緒言

イオン液体はカチオンとアニオンだけから構成された「塩」でありながら、室温付近では液体状態をとり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など一般的な分子性液体にみられないユニークな特徴から、広い分野での応用が期待されている物質である[1]。

本研究ではイオン液体の応用研究を支える基礎物性の解明の一端として、これまで多くの報告のあるイミダゾリウム系イオン液体とは異なる、柔軟な環構造を持った脂環式系イオン液体 N-ethyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C_2mpyr]NTf_2)の相挙動とダイナミクスについて検討した。

２、実験

[C_2mpyr]NTf_2 は塩交換による調製後、洗浄・再結晶を行い、元素分析及び NMR によって純度を確認した。熱測定は Rigaku 製 DSC8230 を用い、測定温度範囲 153-403 K での相変化を確認した。さらに JEOL 製 JNM-MU-25 を用いて NMR の ^{1}H、^{19}F の縦緩和時間 T_1(inversion recovery 法)、横緩和時間 T_2(CPMG 法(液体状態)、solid echo 法(固体状態))を 203-403K の範囲で測定した。

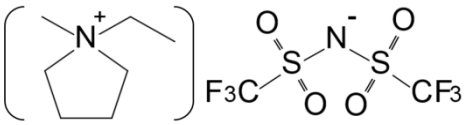

Fig.1 Chemical structure of [C_2mpyr]NTf_2

３、結果と考察

Fig.2 に熱測定の結果を示した。試料は 343 K 付近で液相→固相に、363 K 付近で固相→液相へ変化しているが、173、288 および 318 K 付近において固相→固相の相変化も観測された(固体状態を高温側からⅠ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ相とする)。これらのピークは降温時と昇温時で形状･位置ともほとんど等しく､イミダゾリウム系イオン液体などに見られる広い過冷却領域などは観測されなかった[2]。

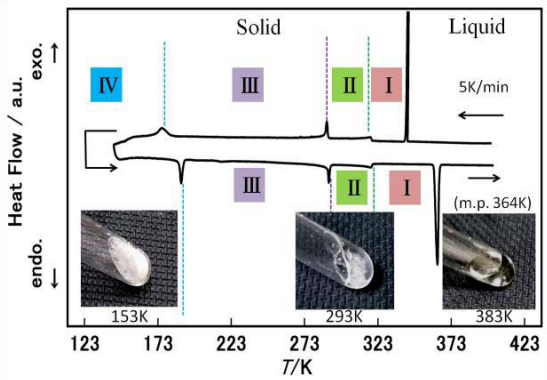

Fig.2 Calorimetric trace of [C_2mpyr]NTf_2

Fig.3、Fig.4 に測定核種 ^{1}H、^{19}F における試料

の縦緩和時間 T_1、横緩和時間 T_2 の温度依存性を示す。^{1}H の緩和時間からカチオン、^{19}F の緩和時間からアニオンのダイナミクスを分離して観察することができる。T_1、T_2 はそれぞれスピン系のエネルギー変化とエントロピー変化を反映している。また、T_1、T_2 は分子の相関時間 τ_c に依存し、特に早い分子運動と遅い分子運動の中間点、すなわち $\omega_0\tau_c$≃0.62 では T_1 は極小値を持つ[3,4]。

実験および解析結果から以下の結論を得た。

① 相転移点と ^{1}H ないし ^{19}F-T_1 の極小値はほぼ一致

Fig.3 から、T_1 は液相↔固相での不連続点だけでなく固体状態でも極小点を持ち、カチオンとアニオンの部分的な分子運動が相転移点を境に変化していることが示唆された。

② ^{1}H- T_2 は不連続に減少

^{1}H- T_2 は特にⅡ↔Ⅲ相とⅢ↔Ⅳ相で傾きが大きくなり、Ⅰ相とⅣ相の T_2 は 10 倍程度の開きがある。これは剛直な環構造を持つイミダゾリウム系イオン液体に見られる傾向とは明らかに異なっており[5]、カチオンの構造が運動の温度依存性に大きく寄与していることを示している。

③ ^{1}H と ^{19}F- T_1、T_2 は変化の仕方は不一致

^{1}H-T_1 はⅡ↔Ⅲ相とⅢ↔Ⅳ相で極小点を持ち、^{19}F-T_1 は液相～Ⅱ相の間で極小点を持つ。また、^{1}H-T_2 は ^{19}F-T_2 よりも大きく、不連続に減少していることから、カチオンとアニオンは相転移点において同時に運動モードが変化しているわけではないと推測できる。

特に ^{1}H-T_1 は多くの極小点を持ち、観測された複数の固相転移にはカチオンの環構造の柔軟性が関わっていることが示唆され、ポスター発表ではこれらの結果に加えてラマン分光測定等の実験結果から分子運動についてさらに議論を行う。

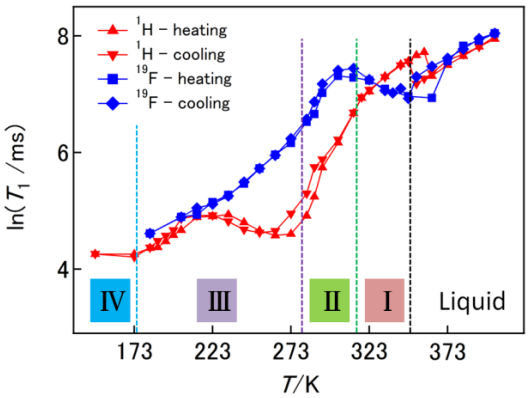

Fig.3 ^{1}H,^{19}F-T_1 of [C_2mpyr]NTf_2
Dotted lines reveal phase transitions in the cooling process.

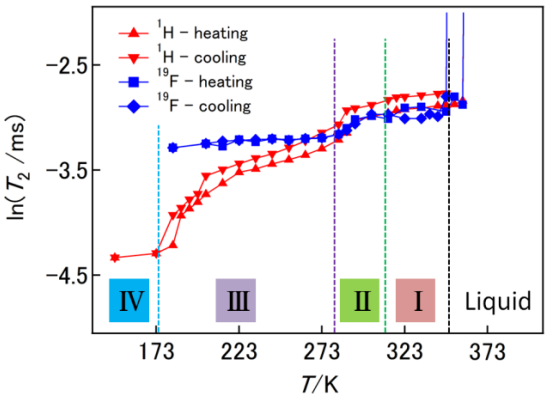

Fig.4 ^{1}H,^{19}F-T_2 of [C_2mpyr]NTf_2
Dotted lines reveal phase transitions in the cooling process.

４、参考文献

[1] イオン液体の科学 −新世代液体への挑戦−（イオン液体研究会監修）丸善, 2012.

[2] T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B.*, 2010, **114**, 407-411

[3] N. Blombergen, E. M. Purcell and R. V. Pound, *Phys. Rev.*, 1948, **73**, 679-712.

[4] I. Solomon, *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 559-565.

[5] M.Imanari, Kei-ichi Uchida, Kozue Miyano, Hiroko Seki and Keiko Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 2959-2967.