

2P022

水溶液中の下部臨界温度近傍におけるイオン液体 $[P_{4444}]CF_3COO$ の凝集状態
(千葉大院融合¹, 東農工大院工²) ○二田郁子¹, 森田剛¹, 岡藤亮佳², 大野弘幸², 西川恵子¹

Aggregation of ionic liquid, $[P_{4444}]CF_3COO$, in aqueous solution near the lower critical solution temperature

(Chiba Univ.¹, Tokyo Univ. of Agriculture and Technology²)

○Ayako Nitta¹, Takeshi Morita¹, Akiyoshi Okafuji², Hiroyuki Ohno², Keiko Nishikawa¹

【序】

イオン液体(IL)はアニオンとカチオンから構成され、100 °C 以下に融点を有する有機塩である。IL は難燃性、難揮発性といった従来の分子性溶媒では達成できない特異な性質を示すことから、水、有機溶媒に次ぐ、第三の液体として注目されている。また、3次元水素結合ネットワークを形成する水との、“変わりもの同士”の混合系についても、基礎から応用まで多くの研究が行われている。系の性質はILを構成するイオン構造に依存して大きく異なる。中でも温度に依存して可逆的に相溶・相分離するIL水溶液は、新規反応抽出溶媒などとしての利用が期待される。

IL の一種である Tetrabutylphosphonium trifluoroacetate ($[P_{4444}]CF_3COO$)の水溶液は $[P_{4444}]CF_3COO$ のモル分率 $x_{IL}=0.025$, 29.2 °C に下部臨界温度(LCST)を示す (Fig. 1)[1]。本研究は、LCST の臨界点近傍の水/ $[P_{4444}]CF_3COO$ の混合状態について、ゆらぎ[2]の観点から評価することを目的とする。ゆらぎは、粒子分布や濃度の局所的な不均一性を定量的に表現し、混合状態にメソスケールの情報を与える。小角 X 線散乱測定から得られる $I(0)$, 密度測定から得られる部分モル体積および等温圧縮率の3つのパラメータを組み合わせることで得られる[3, 4]。

【実験】

$[P_{4444}]CF_3COO$ は中和反応により合成し、臨界点近傍の $x_{IL}=0.016-0.079$ で $[P_{4444}]CF_3COO$ 水溶液を調整した。これらについて、20, 25, 28 °C で実験を行った。

小角 X 線散乱実験は高エネルギー加速器研究機構にある Photon Factory, BL-6A にて行った。試料セル本体はステンレス製、X 線窓は単結晶ダイヤモンドである。吸収係数はイオンチャンバーおよびフォトダイオードによる入射・透過光強度を同時測定する[5]ことで得た。散乱 X 線の検出器は半導体型2次元検出器 PILATUS 1M (DICTRIS)である。また、当研究室所有の振動管密度計 DMA 4500 および DMA HP (Anton Paar)を用い、密度の濃度および圧力依存性を測定した。測定精度は $\pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$, 温度は $\pm 0.05 \text{ °C}$ で制御可能である。圧力範囲は0.1-8.0 MPa で、1.0 MPa おきに測定した。

【結果と考察】

小角 X 線散乱測定より得られた散乱強度 $I(s)$ を、関数フィッティングにより散乱パラメータ $s=0$ へ外挿することで $I(0)$ の値を得た。Fig. 2 は 28 °C の散乱プロファイルである。臨界濃度近傍

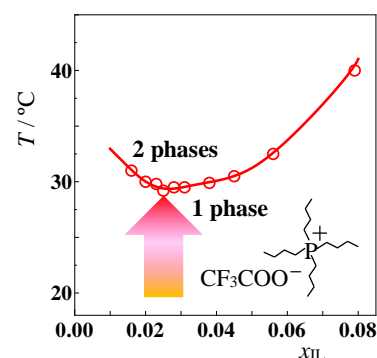


Fig. 1 Phase diagram of ionic liquid, $[P_{4444}]CF_3COO$ aqueous solution and the ion-structure of $[P_{4444}]CF_3COO$.

$x_{IL} = 0.025$ において、 s の小さい領域で $I(s)$ は大きく立ち上がりを示し、水/[P₄₄₄₄]CF₃COO 混合系の不均一性が增大していることを示した。

部分モル体積および等温圧縮率は、密度の測定データを濃度および圧力について微分することで得た。これらのパラメータから算出した密度ゆらぎを Fig. 3 に示す。得られた密度ゆらぎは、[P₄₄₄₄]CF₃COO と水を区別しない粒子分布の平均からのズレを表現している。 $\langle(\Delta N)^2\rangle/\bar{N}$ と定義され、粒子数 N について Δ は平均からの差、上付きバー(̄) は平均を表わす。臨界点近傍で著しく増大、相分離に向かって[P₄₄₄₄]CF₃COO の凝集していることが分かった。IL は水の 30 倍以上大きな部分モル体積を示す。凝集による粒子分布の不均一性に強く影響し、密度ゆらぎの値が非常に大きくなると考えられる。

さらにゆらぎは、Kirkwood-Buff のパラメータ[6]を用いて、[P₄₄₄₄]CF₃COO、水それぞれに注目した、個々の密度ゆらぎ $\langle(\Delta N_i)^2\rangle/\bar{N}_i$ ($i = [P_{4444}]CF_3COO$ または水(W))に分けることができる[7]。Fig. 4 に示した 28 °C の個々の密度ゆらぎから、[P₄₄₄₄]CF₃COO よりも水の方がゆらぎが 10 倍以上も大きいことが分かった。これより、[P₄₄₄₄]CF₃COO は多くの水を伴って凝集していると考えられる。実際、相分離後の[P₄₄₄₄]CF₃COO -rich 相には、[P₄₄₄₄]CF₃COO 1 イオンペアに対し水 7-14 分子が存在していることが報告されている[8]。当日は部分モル体積の詳細な解などを加え[9]、[P₄₄₄₄]CF₃COO と水の相互作用を含めて混合状態の議論を行う。

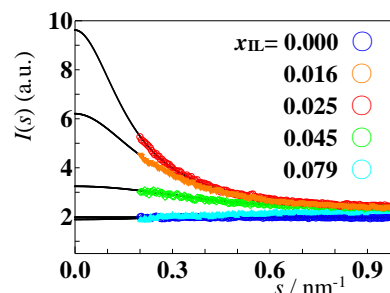


Fig. 2 The SAXS profile at 28 °C. $I(0)$ s are extrapolated values using fitting curves (solid lines).

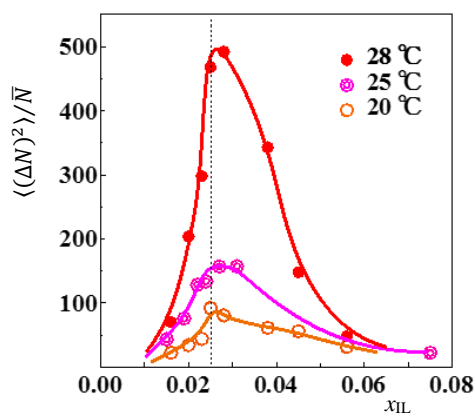


Fig. 3 Density fluctuation of [P₄₄₄₄]CF₃COO aqueous solution at 20, 25, and 28 °C. The fluctuation becomes larger with approaching the critical point.

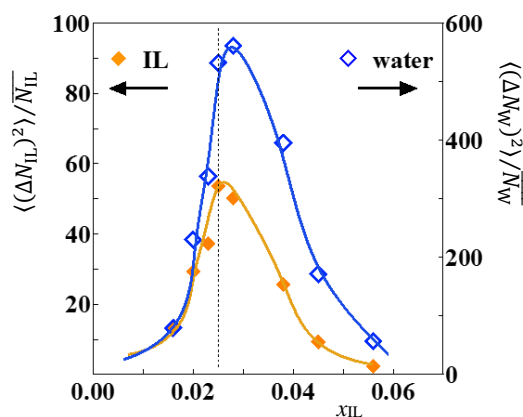


Fig. 4 Individual density fluctuations for IL and water (W) at 28 °C. Water shows inhomogeneity more than ten times larger than that of IL.

References

- [1] Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, and H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1560 (2011).
- [2] K. Nishikawa and T. Morita, *Mol. Sci.*, **6**, A0054 (2012).
- [3] A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, **2**, 3004 (1970).
- [4] H. Hayashi, K. Nishikawa, and T. Iijima, *J. Appl. Cryst.*, **23**, 134 (1990).
- [5] T. Morita, Y. Tanaka, K. Ito, Y. Takahashi, and K. Nishikawa, *J. Appl. Cryst.*, **40**, 791 (2007).
- [6] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, *J. Chem. Phys.*, **19**, 774 (1951).
- [7] K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **132**, 50 (1986).
- [8] Y. Kohno and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5063 (2012).
- [9] A. Nitta, T. Morita, S. Saita, Y. Kohno, H. Ohno, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **628**, 108 (2015).