

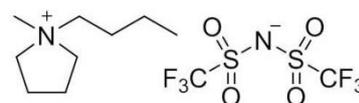
NMR を用いた脂環式イオン液体[Pyrr_{1,4}][NTf₂]の相挙動とイオンダイナミクス

(千葉大院・融合) ○小口聡, 藤井幸造, 森田剛, 西川恵子

NMR study of ions dynamics and phase behavior of a pyrrolidinium-based ionic liquid
[Pyrr_{1,4}][NTf₂]

(Chiba Univ.)○Satoshi Koguchi, Kozo Fuji, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

【序】イオン液体は 100°C以下で液体状態の塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など、従来の分子性液体には見られないユニークな性質をもつ。特に、熱物性や相挙動などについては構成イオンの柔軟性や大きさ・形状が大きく影響することが明らかになっている。^[1] 本研究では図 1 に示す脂環式イオン液体 N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([Pyrr_{1,4}][NTf₂])を対象試料として、液体から固体状態までの相挙動と各イオンのダイナミクスを解明することを目的とする。

図 1 [Pyrr_{1,4}][NTf₂]の構造

【実験】対象試料である[Pyrr_{1,4}][NTf₂]の熱的相挙動を、当研究室自作の熱量計を用い、温度範囲 193-303 K で測定した。NMR 測定では、プロトン共鳴周波数 25MHz の NMR 装置 (MU25(JEOL)) を用いて ¹H と ¹⁹F の二種類の核種に対して分子全体の平均の縦緩和時間 (T_1) と横緩和時間 (T_2) を測定した。H 原子はカチオンのみに、F 原子はアニオンのみに含まれているため分子中のカチオンとアニオンの運動情報を個別に取り出すことが可能である。また、カチオンの局所的な運動性を観察するために、プロトン共鳴周波数 400MHz の NMR 装置 (ECX400(JEOL)) を用い、¹³C の T_1 を観測した。

【結果と考察】

・熱測定

図 2 に昇温・降温速度が 0.5 mK s⁻¹ の熱量測定の結果を示す。降温過程では結晶化せず、約 198 K で昇温過程において冷結晶化した。このことから、昇温によって生じる熱ゆらぎが結晶化の駆動力になっていることがわかる。

昇温過程 223 K において比較的小さくブロードな発熱のピークが観測されたことから二つの結晶相が存在し、固相-固相変化が起こることがわかった。温度が低い相からそれぞれ、Crystal α 、Crystal β と名付ける。

図 3 に掃引速度の違いによる熱量トレースの変化を示す。なお、熱量トレースは掃引速度によって規格化している。掃引速度が速くなるに連れて結晶化ピークが高温側

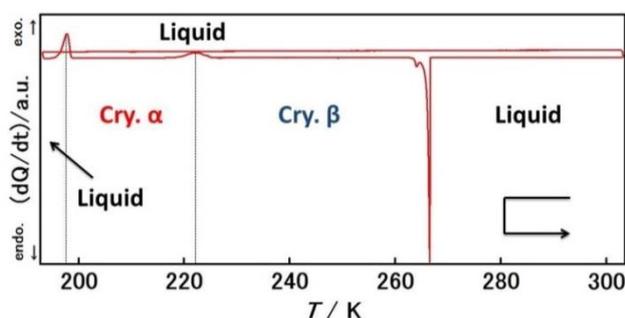
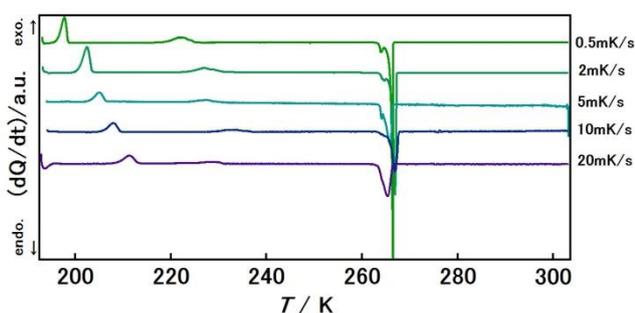
図 2 [Pyrr_{1,4}][NTf₂]の熱量トレース

図 3 熱量トレースの掃引速度依存性

にシフトしているのがわかる。このことから、固相—固相変化は構造緩和によるものと示唆される。

・NMRによる緩和時間測定

図4にMU25による ^1H 、 ^{19}F の T_1 、 T_2 の測定結果を示す。青でプロットしたのが降温過程、赤でプロットしたのが昇温過程の緩和時間である。

カチオン、アニオンともに昇温過程 203 K に結晶化、268 K に融解に相当する不連続点を観測した。カチオンの T_1 について、降温過程では不連続な点は観測されず、243 K に極小点を持った。この温度以降、流動性のない過冷却液体となることが分かる。昇温過程では 203 K で結晶化後、二つの運動成分が観測され、熱測定の結果から観測された固相—固相変化はこのカチオンの運動性の変化が関与していることが考えられる。また、結晶化前 (図中*) に T_2 の値が増加していることから Softening^[2] が確認された。

これは、結晶化がイオンの運動を駆動力に始まることを意味しており、熱量測定熱ゆらぎの議論と合致している。

一方、アニオンの T_1 の測定結果から、降温過程での極小値は観測されなかった。これは同じアニオンを持つイミダゾリウム系イオン液体についての報告^[3]と同じように、液体が流動性のない状態でも広い温度範囲に渡って、NTf₂アニオンのCF₃基の回転とSN結合軸まわりの回転の二つの運動モードが存在しているため、それぞれの運動モードが重なっているからと示唆される。結晶化後は運動性が単調に変化していることから、固相—固相変化にアニオンの運動が直接影響していないことが考えられる。

図5にECX400による液体状態でのカチオンの各部位について ^{13}C - T_1 の測定結果を示す。

最も運動性の大きい側鎖の末端メチル基が 243 K においても極小を取っていないことから、液体の過冷却状態において比較的速い末端メチル基の運動が結晶化の妨げの一因となっていることが考えられる。また、C2、C3 と C2'、C3'が同じ様な運動性を示すという点から、環が側鎖と似た運動の傾向を持つことが、剛直なイミダゾリウム環を有するイオン液体と大きく異なる点である。

【参考文献】

- [1] T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9201 (2010).
- [2] M. Imanari *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8750 (2015)
- [3] M. Imanari *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2959 (2010)

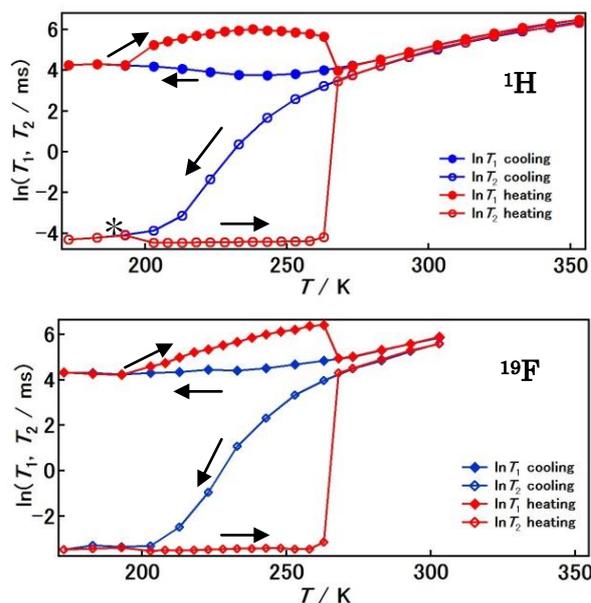


図4 (上) ^1H 、(下) ^{19}F の T_1 、 T_2 の測定結果

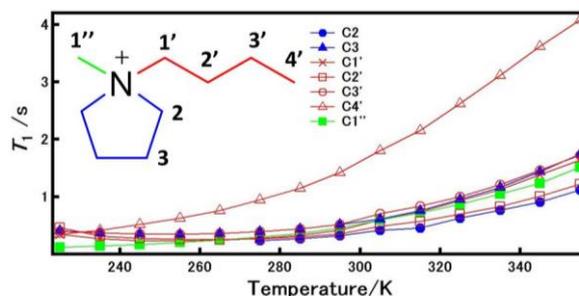


図5 ^{13}C - T_1 の測定結果