

アンモニウム系イオン液体の柔軟な構造と相挙動との相関

千葉大院理

○西里健太, 藤井幸造, 森田剛, 西川恵子

Correlation between flexible structure and phase behavior of ammonium-based ionic liquids

○Kenta Nishisato, Kozo Fujii, Takeshi Morita, Keiko Nishikawa

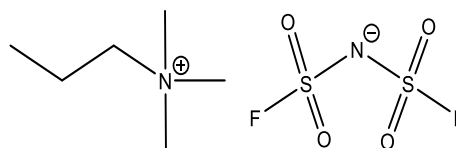
Graduate School of Science, Chiba University, Japan

【Abstract】 Ionic liquids are organic salts with low melting points below 100°C although composed only of ions. It is expected that they are applied to many fields as novel liquids with unique properties. Their phase behaviors depend on the conformational changes of constituent ions and their flexibilities. We have been studying ionic liquids with ring structures such as imidazolium series^[1] and piperidinium series^[2]. In this study, we attempted to elucidate the phase behavior and the dynamics of each ion of an ammonium ionic liquid, which is a common ionic liquid, but to the best of our knowledge few references on basic physico chemical properties has published. We selected trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide (N_{1113} [FSA]) as a sample.

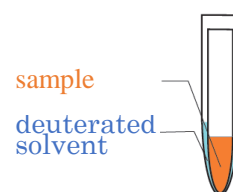
Melting occurs over a relatively wide temperature-range and the longitudinal relaxation time (T_1) changes continuously at the melting point. Therefore, it is considered that the melting occurred at a very slow rate compared to other ionic liquids.

【序】 イオン液体とは、イオンのみから構成される低融点の塩の総称である。難揮発性、難燃性、高いイオン電導性等の特異な性質をもつ新規液体として応用が期待されており、構成イオンの立体配座変化とその柔軟性によって相挙動が変化する。当研究室ではこれまでに、イミダゾリウム系^[1,2]やピペリジニウム系^[3]などの環構造を有するイオン液体について研究を行ってきた。本研究では、一般的なイオン液体でありながら、基礎物性についての報告が非常に少ないアンモニウム系イオン液体の相挙動と各イオンのダイナミクスについて、NMRをはじめ、熱測定やラマン散乱測定により、解明を試みた。

一般にNMRは、化学シフトから有機化合物を同定する目的で使用されるが、エネルギー吸収および放出の原理に立ち返ると緩和時間という非常に有用な指標によって試料のダイナミクスを観測できることがわかる。本研究で使用したイオン液体は trimethylpropylammonium bis(fluorosulfonyl)amide (N_{1113} [FSA]) である。

Fig.1 Structural formula of N_{1113} [FSA]

【方法 (実験・理論)】 N_{1113} [FSA]は $N_{1113}Br$ と $K[FSA]$ のイオン交換により合成した。合成後、十分に洗浄を行いハロゲンを取り除いた。元素分析、NMRにより目的物が得られていることを確認した。得られた N_{1113} [FSA]を試料とし、DSC、研究室

Fig.2 Samples of N_{1113} [FSA]-500

自作の熱量計、共鳴周波数 25MHz の NMR(JNM-MU-25)、共鳴周波数 500MHz の NMR(ECA-500)、ラマン分光計を用い、各種測定を行った。ECA-500 での測定では、ニートなイオン液体のダイナミクスを観測するために、Fig.2 のように二重の NMR 管を用いた。

【結果・考察】 DSC による熱測定の結果と、共鳴周波数 25MHz の NMR による緩和時間測定の結果を Fig.3 と Fig.4 に示す。Fig.3 より N_{1113} [FSA] は過冷却領域が非常に大きいことがわかる。これはイオン液体の特徴的な性質の一つである。一方、イミダゾリウム系やピペリジニウム系で観測された固相-固相転移^[1-3]は観測されなかった。これは、カチオンの側鎖が短く、取りうる安定なコンフォメーションが少ないためだと考えられる。また、Fig.3 の融解時のピークが非常にブロードであり、Fig.4 の縦緩和時間 (T_1) の変化量が連続的であることから、他のイオン液体と比べて非常にゆっくりとした速度で起こることがわかった。アンモニウム系イオン液体は、他のイオン液体の相挙動と比較すると、融解時に特徴があると考えられる。

Fig.5 に融解直前 313 K と 303 K の固体状態の N_{1113} [FSA] の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示す。2.5 ppm 付近の大きなピークは重溶媒 DMSO-d_6 の残存 H のピークであると考えられる。318 K では完全に液体状態としての鋭いピークが得られ、303 K では、固体状態であるため、ピークは観測されなかった。一方、313 K では固体状態であるにもかかわらず、各水素原子のピークがブロードに表れた。ここで、ピークがブロードであることは運動性の小ささを表している。この結果は先程示したように、サンプルが長い温度範囲で時間をかけゆっくりと融解していることを示唆している。また、固体状態でありながら運動をしていることは Fig.4 の T_2 の結果とも一致している。

当日はさらに $^{19}\text{F-NMR}$ スペクトルの結果や熱ラマン同時測定によるアニオンの化学構造の帰属の結果、さらにはサンプルの鎖長をプロピルからブチルに伸ばした N_{1114} [FSA] の相挙動とダイナミクスについても議論する。

【参考文献】

- [1] Takatsugu Endo *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **114**, 407 (2010).
- [2] Mamoru Imanari *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 2959 (2010).
- [3] Yuichi Shimizu *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **120**, 5710 (2016).

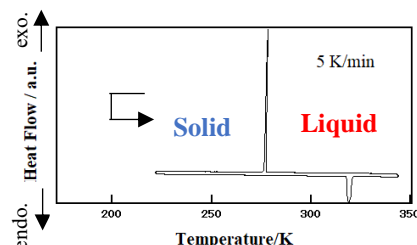


Fig.3 Calorimetric curve for N_{1113} [FSA]

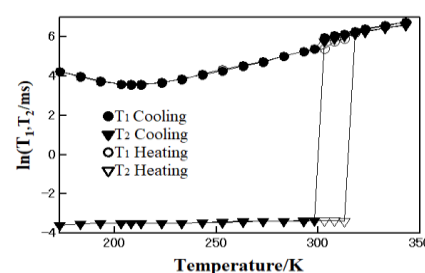


Fig.4 Temperature dependence of $^1\text{H-T}_1, T_2$ (MU-25)

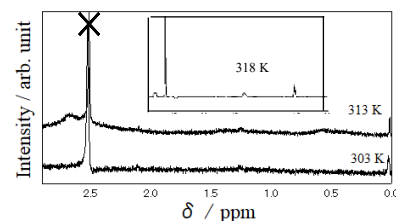


Fig.5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum at 318 K, 313 K and 303 K (ECA-500)