

固体NMRを用いたイオン液体の動的挙動

日大生産工(院) ○ 西村 大地郎
日大生産工 山根 庸平 山田康治

1. 【緒言】

イオン液体はイオンのみの組成で低温融解する塩の総称である。無機塩の融解には800℃以上の高温が必要になるがカチオン部をクーロン相互作用の小さな有機カチオンにすることで融点を100℃以下に低減できる。イオン液体は低融点以外に不揮発性、難燃性、高イオン伝導率などの従来の液体(水、有機溶媒)とは異なる性質をもっている。近年、イオン液体は反応溶媒、電池電解質などの応用的視点で数多くの研究が報告されているが、純粋なイオン液体におけるイオンの動的挙動に関する報告は少ない。本研究では通常のEMITFO (Fig. 1)と部分的に重水素化したカチオンを有するEMITFO (Fig. 2)を合成し、固体NMRとDSCを用いて相転移に伴うイオンの動挙動を観察することを目的とした。 ^2H NMRスペクトルを用いたイオン液体の動的挙動の観察は重水素化した部分のみをNMR信号として検出するためイオン液体の物性に影響している各部の動的挙動を個別に観察することができる。 ^2H NMRスペクトルは核四極子効果によりスペクトルが広幅化するため、感度低下を引き起こす。感度を向上させるためにはイオン液体の重水素化率を高める必要がある。これらのことから測定試料には酸エステル法によって合成できる Fig. 1のイオン液体を用いた。酸エステル法は短時間かつ容易に重水素化イオン液体を合成、精製できるため、重水素化率低下の抑制につながる。

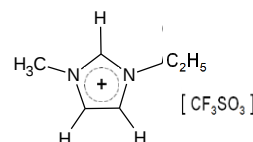


Fig. 1. 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate. (EMITFO)

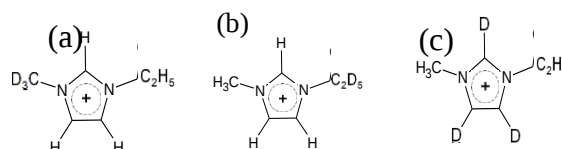


Fig. 2. Partially deuterated imidazolium cations.

2. 【実験】

2.1. 合成

測定に用いる4種類のイオン液体はFig. 3に示す既往の合成法で調整した。

- ① 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate (1-Ethyl-[D₃]-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate) : 氷冷下でメチルイミダゾール(合成したメチルイミダゾール)とエチルトリフレート等を等モル(0.01 mol)で混合し、24時間攪拌した後、真空乾燥で精製した。
- ② [D₃]-1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate : 合成したエチルイミダゾールとメチルトリフレートを①と同様の方法で混合、攪拌した。反応終了後、褐色状の液体を純水とジクロロメタンで分液して水層を抽出した。抽出物は、真空乾燥によって精製した。
- ③ 1-Ethyl-3-methyl[D₃]imidazolium Trifluoromethanesulfonate : EMITFO (4 g)に重水(25 ml)とイオン交換樹脂(2 g)を混合して攪拌(48 h, 45℃→18 h, r t)した。反応終了後、樹脂を除去し、トリフルオロメタンスルホン酸を用いて中和した。真空乾燥処理後、重水(10 ml)を加え攪拌(72 h, 60℃)した。生成物は真空乾燥で精製した。

Dynamical behavior of ionic liquid studied by solid states NMR

Taichiro NISHIMURA, Yohei YAMANE, and Koji YAMADA

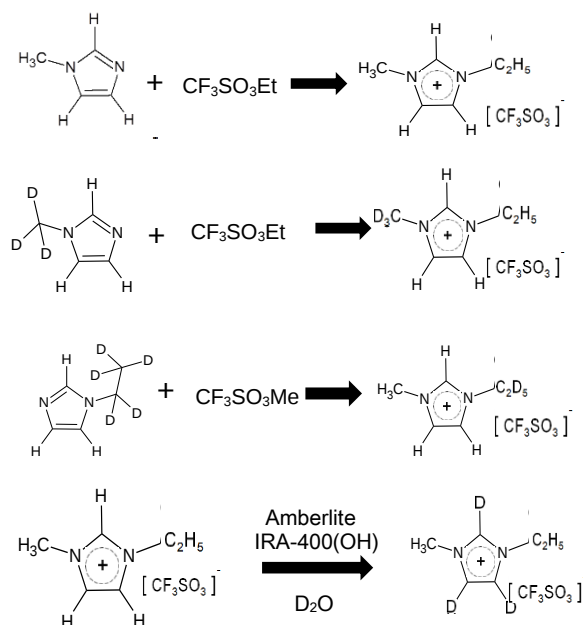


Fig. 3. Synthesis of ionic liquid.

2.2. 測定

測定には研究室自作の固体 NMR (270 MHz : ^1H NMR) と熱流束型 DSC を使用した。また、試料の吸湿を防ぐためグローブボックス内で測定用ガラスセル (NMR : 7 mm DSC : 5 mm) に試料を詰め、封管した。 ^2H NMR, ^1H NMR と DSC は、試料を液体窒素で冷却しガラス状態から融解までの昇温過程 (100 K-300 K) で測定した。

3. 【結果及び考察】

Fig. 4 に EMITFO の DSC を示す。180 K 付近の吸熱方向へのベースラインシフトからガラス転移していることが分かる。ガラス転移後のシャープな発熱方向 (220 K) と吸熱方向 (260 K) の熱異常は結晶化と融解のピークであることが考えられる。DSC で観測された熱的挙動は ^1H NMR スペクトルでも同様に観測された。

Fig. 5 に DSC で熱異常が観測された温度領域の ^1H NMR スペクトルを示す。190 K 以下の低温ではスペクトルは固定格子の状態をとり、線幅の変化は見られなかった。

ガラス転移温度直上の 200 K から 220 K ではスペクトルの尖鋭化が起きるが、DSC の発熱ピーク付近で再びスペクトルがブロードニングする。その後 250 K で再び尖鋭化が始まり融点近傍でイオンの拡散スペクトルになった。これらの結果から今回用いた EMITFO は急冷することにより冷却過程では結晶化せずに、昇温過程の過冷却液体の温度領域 (220 K) で結晶化することが明らかになった。

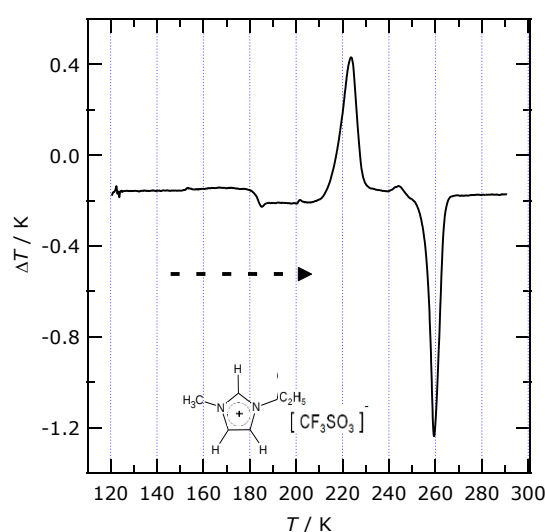


Fig. 4. DSC curve of ionic liquid.

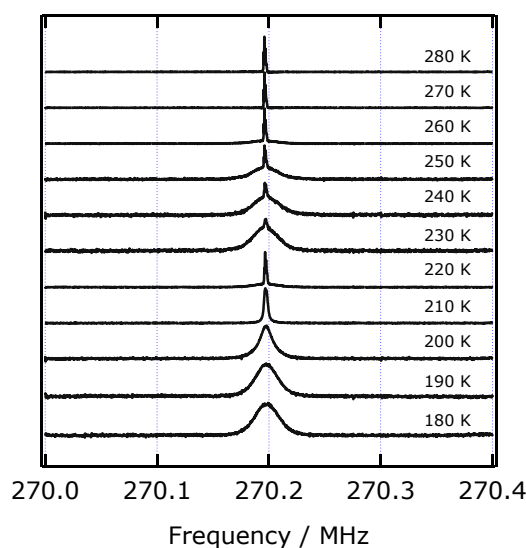


Fig. 5. ^1H NMR spectra of EMITFO.

【参考文献】

- 1) M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Seki, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* 459, 89 (2008).