

立体配座変化を伴うアミド系アニオンを含むイオン液体の相挙動

2014 年 1 月

千葉大学大学院融合科学研究科
ナノサイエンス専攻ナノ物性コース

藤井幸造

(千葉大学審査学位論文)

立体配座変化を伴うアミド系アニオンを含むイオン液体の相挙動

2014年1月

千葉大学大学院融合科学研究科
ナノサイエンス専攻ナノ物性コース

藤井幸造

内容

第1章 諸言	
1.1 研究の背景.....	3
1.2 イオン液体のこれまでの研究.....	4
1.3 研究対象.....	5
参考文献.....	7
第2章 1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide の結晶構造	
2.1 実験	
2.1.1 試料調製.....	9
2.1.2 物性評価法（水分、粘度、熱測定、単結晶構造解析）.....	10
2.2 結果	
2.2.1 融点と粘度.....	12
2.2.2 [C ₁ mim]FSA の単結晶 X 線結晶構造解析.....	14
2.3 考察.....	21
参考文献.....	22
第3章 1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide の相挙動とダイナミクス	
3.1 熱測定と粉末 X 線構造解析.....	23
3.2 ラマン分光・熱同時測定.....	25
3.3 量子化学計算.....	27
3.4 NMR による緩和時間 T_1 , T_2 測定.....	32
参考文献.....	37
第4章 1,3-Dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide の相挙動とダイナミクス	
4.1 熱測定と粉末 X 線構造解析.....	38
4.2 ラマン分光・熱同時測定.....	41
4.3 量子化学計算.....	42
4.4 NMR による緩和時間 T_1 , T_2 測定.....	46
参考文献.....	49

第 5 章 Amide-based anion のコンフォメーションと相挙動	
5.1 [C ₁ mim]FSA と[C ₁ mim]NTf ₂ の相挙動と電荷分布.....	50
5.2 [C ₁ mim]FSA と[C ₁ mim]NTf ₂ の相挙動とアニオンのコンフォメーション	53
5.3 Amide-based anion の相挙動の特徴.....	56
参考文献.....	58
第 6 章 まとめ.....	59
Supporting Information.....	61
謝辞.....	65
発表論文目録、参考論文.....	66

第1章 諸言

1. 研究の背景

塩は、一般的にはカチオン-アニオンの強いクーロン作用により塩化ナトリウム（融点 810℃）に代表されるように融点が高く、常温で結晶として存在する。しかし塩としての性質を有したまま常温で液体になれば機能性液体としてさまざまな展開が期待される。この熔融塩は、1992年に Wilkes ら¹によって大気中において安定な塩として合成されて以来、イオン液体と命名され物質科学の分野で大きな注目を集め、通常の液体とは異なるユニークな現象が多く化学者の研究対象として近年研究されてきた。

2-5

イオン液体は、空气中で安定に存在し、蒸気圧が実質的にゼロであり、さまざまな物質を溶解させ、イオン伝導率も大きい。この特性を利用し媒体として用いる新しい多彩な科学の展開への期待は大きく、例えば揮発しない電解液として応用が期待されていること、あるいはバイオサイエンスの分野ではこれまで高真空下の顕微鏡では生体試料は直接観察することは難しくミイラあるいは化石の状態ではしか観察できなかったが、イオン液体で溶媒和させた生体試料を走査型電子顕微鏡で直接観察することで異なる状態の観察が可能になった。⁶ 又バイオマスへの応用展開ではセルロースの非加熱溶解が注目されている。一般に植物に含まれるセルロース類はリグニンなどと強固な複合体を形成しているため容易には抽出できないことが知られているが、イオン液体を使えば温和な条件で溶解、抽出できることも知られてきている。

バイオマスから低エネルギーでセルロースを抽出することが出来ればその応用範囲は広く、石油代替の燃料あるいはセルロースの誘導体への展開と幅広い産業分野での活用が期待される。その溶解メカニズムを NMR を使って解明する試みも報告されている。^{7,8} 更には近年ではイオン液体が CO₂ などの酸性ガスを選択的かつ大量に吸収する性質を持つことから CO₂ の分離・回収の吸収液として利用できる可能性が示唆されている。⁹⁻¹¹

イオン液体の定義は一義的ではないが、イオンだけから構成された融点の低い塩と限定され、多くは 100℃以下の融点を持つ塩をイオン液体と定

義している。¹²イオン液体は、低融点、難揮発性であることその他、難燃性、高い熱安定性、高いイオン伝導性、広い電位窓などの特性を有し、構成カチオン・アニオンの種類と組み合わせを変えることにより多くのイオン液体を作り出すことができ、用途に合わせた物性制御や機能開発が可能のためデザイナー液体とも呼ばれている。^{13,14} 近年環境への化学物質の及ぼす影響を低減する環境調和型溶媒として反応溶媒、潤滑剤、電気化学デバイス他広く産業界での応用が期待されているが、イオン液体の物理化学的な性質とその構造の関係が、体系的に整理され、十分に理解されているとは言い難い。

2. イオン液体のこれまでの研究

イオン液体を構成するカチオンの代表的な基本骨格としては、a)イミダゾリウム系、b)ピリジニウム系、c)ピロリジニウム系、d)ピペリジニウム系、e)アンモニウム系、f)ホスホニウム系があり、Fig. 1.1 に示す。

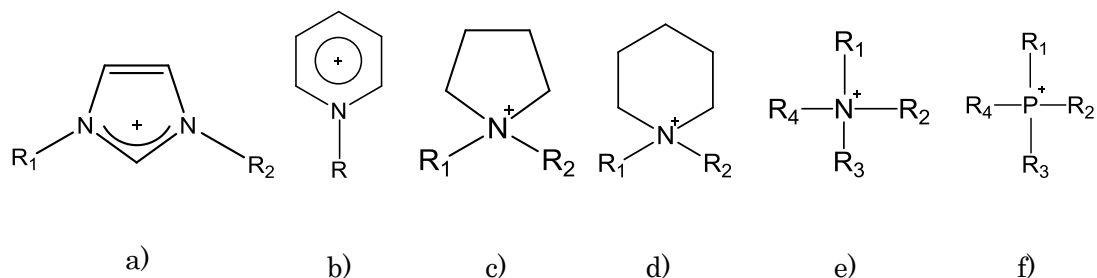


Fig. 1.1 Representative cations composed of Ionic Liquids

ここで R₁~R₄は通常アルキル基で、鎖長を変えることにより、ガラス転移点や融点、粘性などの物性を制御することが出来る。又 R に様々な官能基を導入することにより、物性制御或いは新たな機能を発現させることも可能になる。一方イオン液体を構成するアニオンとしては、ハロゲン化物アニオン (Cl⁻, Br⁻, I⁻)、フッ素系無機アニオン (BF₄⁻, PF₆⁻)、非フッ素系無機アニオン (NO₃⁻, NO₂⁻)、フッ素系有機アニオン (CF₃SO₃⁻, (F₂SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻)、非フッ素系有機アニオン ((CN)₂N⁻, CH₃COO⁻)等が知られている。ハロゲン化物イオン液体は、高融点、高粘

性、高吸湿性で実用的には欠点がある。フッ素系無機アニオンの BF_4^- , PF_6^- も研究対象として幅広く取り上げられているが、水と混合すると加水分解して HF を生じるため応用に際しては注意を必要とする。

フッ素系有機アニオンの中で研究報告も比較的多い $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ をアニオンとするイオン液体は、吸湿性が低く、低融点、低粘度を示す。これは、N 原子のまわりを CF_3SO_2 基が回転することで異なる立体配座を取り易くその柔軟性によるものと考えられている。

イオン液体の特徴的な熱物性としては長い過冷却領域、構造緩和、複雑な相転移挙動等の現象が報告されている。¹⁵⁻¹⁷ これまで特にイオン液体のカチオンの側鎖の柔軟性、運動性に焦点を当てその構造と物性、熱的相挙動の関連を議論した報告が多くなされている。¹⁸⁻²¹

3. 研究対象

本研究では、アミド系アニオンを有するイオン液体のアニオンの立体配座変化による融解・結晶化挙動と分子構造の関係を明らかにすることを目的とした。カチオンは水素の配置を除いた立体配座が唯一の 1,3-dimethylimidazolium ($[\text{C}_1\text{mim}]^+$ と略) に固定した。アニオンには最もシンプルで 2 つの安定な立体配座を持つことが知られているビススルフォニルアミドの bis(fluorosulfonyl)amide ($[\text{FSA}]^-$ と略) と比較対象に $[\text{FSA}]^-$ の両末端の F 原子を CF_3 で置換した bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[\text{NTf}_2]^-$ と略) を選択した。^{22,23} (Figure 1.2) これらの 2 つのアニオンからなるイオン液体については、これまでに結晶構造解析、量子化学計算、分光学的な研究結果が報告されている。²²⁻³² 本研究においては $[\text{C}_1\text{mim}]^+$ と $[\text{FSA}]^-$ および $[\text{NTf}_2]^-$ の組み合わせにより、分子構造と物性の相関についてアニオンの立体配座の影響のみを抽出して解析することができる。そのために X 線結晶構造解析、熱、ラマン分光測定及び核磁気共鳴分光法を用いて検討する。

$[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$, $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ の物性を比較する上で $[\text{C}_2\text{mim}]\text{FSA}$, $[\text{C}_2\text{mim}]\text{NTf}_2$ の融点、粘度のデータを用いた。³³ ここで $[\text{C}_2\text{mim}]^+$ は、1-ethyl-3-methylimidazolium カチオンである。

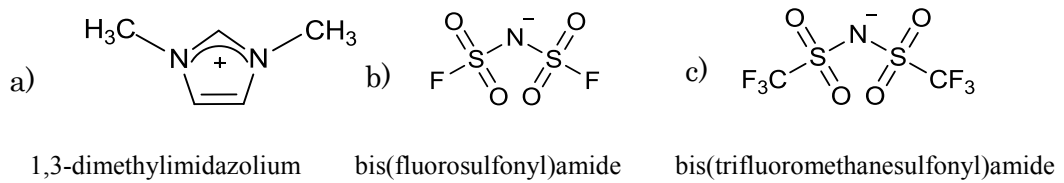


Fig. 1.2 Structure of 1,3-dimethylimidazolium([C₁mim]⁺), bis(fluorosulfonyl) amide([FSA]⁻) and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide([NTf₂]⁻)

参考文献

- 1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 1992, 965
- 2) イオン液体研究会 監修; イオン液体の科学-新世代液体への挑戦, 丸善出版 (2012).
- 3) 大野弘幸 監修; イオン液体II-驚異的な進歩と多彩な未来, シーエムシー出版 (2003).
- 4) エヌ・ティー・エス出版編集企画部 編集; イオン性液体の機能創成と応用, エヌ・ティーエス出版 (2004)
- 5) 北爪智哉, 澁上寿雄, 沢田英夫, 伊藤敏幸; イオン液体-常識を覆す不思議な塩-, コロナ社 (2005)
- 6) S. Arimoto, M. Sugimura, H. Kageyama, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Electrochim. Acta*, **2008**, 53, 6228.
- 7) J. S. Moulthrop, R. P. Swaloski, G. Moyna, and R. D. Rogers, *Chem. Comm.* **2005**, 1557.
- 8) V. P. Ananikov, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 418.
- 9) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature(London)*, **1999**, 399, 28.
- 10) S. N. V. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 20355.
- 11) M. Kanakubo, T. Umecky, Y. Hiejima, T. Aizawa, H. Nanjo, and Y. Kameda, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13847.
- 12) J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, 4, 73.
- 13) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 9, 2071.
- 14) P. Wasserschied, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- 15) P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- 16) R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2003**, 32, 948.
- 17) J. H. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636.
- 18) T. Endo, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7543.
- 19) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki, K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 2959.
- 20) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 407.
- 21) M. Imanari, K. Fujii, T. Endo, H. Seki, K. Tozaki, K. Nishikawa, *J. Phys.*

- Chem. B* **2012**, *116*, 3991.
- 22) J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu, A. A. H. Padua, Y. Umebayashi, S. Fukuda, K. Fujii, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 9449.
- 23) L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1535.
- 24) J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, S. J. Sutherland, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4064.
- 25) W. Isenberg, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 2887.
- 26) A. Haas, C. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Krüger, Y.-H. Tsat, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1918.
- 27) M. Beran, J. Prihoda, Z. Zak, M. Cernik, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1292
- 28) C. M. Forsyth, D. R. MacFarlane, J. J. Golding, J. Huang, J. Sun, M. Forsyth, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2103.
- 29) W. A. Henderson, M. Herstedt, V. G. Young Jr., S. Passerini, H. C. De Long, P. C. Trulove, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1412.
- 30) A. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. Cooper, and K. Johnson, *CrystEngComm* **2006**, *8*, 742.
- 31) Y. Paulechka, G. Kabo, A. Blokhin, A. Shaplov, E. Lozinskaya, D. Golovanov, K. Lyssenko, A. Korlyukov, Y. Vygodskii, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9538.
- 32) T. Mukai, K. Nishikawa, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19952.
- 33) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 658.

第 2 章 1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide : [C₁mim]FSA の

結晶構造

2.1 実験

2.1.1 試料調製

a)試料調製

1) 1,3-Dimethylimidazolium Iodide の合成

1-methylimidazole(和光純薬製)を減圧下で蒸留後、4.40g (54mmol)を無水 THF に溶解した。1-methylimidazole に過剰の Iodomethane (和光純薬製、15.21g, 107mmol) を窒素雰囲気下で滴下した。室温にて 1 時間攪拌し、沈殿物の生成が確認できなくなるまで Diethyl-ether を添加し、生成物を吸引ろ過にて回収した。Acetonitrile と Ethyl acetate の混合溶媒にて再結晶。8g の吸湿性の高い結晶 1,3-dimethylimidazolium Iodide ([C₁mim]I と略)を得た (収率 66%)。

2)1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide の合成

調製した[C₁mim]I (5g, 22mmol) を 30mL の精製水に溶解し、そこに 10mL の蒸留水に溶解した Potassium bis(fluorosulfonyl)amide (5g, 23mmol) を滴下した。白色結晶が直ちに析出するが、懸濁液を室温で約 2 時間攪拌する。この懸濁液を 353 K に加熱すると淡黄色の水溶液となったため、微量の亜硫酸ソーダを加え無色透明の液体を得た後、室温付近まで冷却した。回収した結晶を蒸留水に分散させ加熱・冷却を 3 度繰り返したあと、加熱水とメタノール (1:1) の溶媒から再結晶して無色透明の[C₁mim]FSA 結晶を得た。結晶は、363 K で 15Pa 以下で 24 時間乾燥した。(収率 : 75%)

3) 1,3-Dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide の合成

[C₁mim]NTf₂ も、[C₁mim]FSA と同様な方法により[C₁mim]I を合成した後、Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を用いて調製した。(収率 54.3%)

b) 試料分析

調製した試料の元素分析の結果を Table 1 に示す。元素分析の結果は、それぞれの試料を構成する元素の理論値とも良く一致し、以後の測定に用いるのに問題の無いサンプルが合成されていることが確認された。

Table 1. Elemental analysis result of [C₁mim]FSA and [C₁mim]NTf₂

試料名	化学式	C		H		N	
		理論値	測定値	理論値	測定値	理論値	測定値
[C ₁ mim]FSA	C ₅ H ₉ F ₂ N ₃ O ₄ S ₂	21.66	21.62	3.27	3.24	15.15	14.85
[C ₁ mim]NTf ₂	C ₇ H ₉ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂	22.28	22.26	2.40	2.03	11.14	11.09

c) NMR スペクトル

試料は、JEOL JNM-ECX-400 により ¹H, ¹³C と ¹⁹F を測定して純度を確認した。(Supporting Information)

2.2.2 物性評価法

a) 水分測定

調製した[C₁mim]FSA は 353 K、[C₁mim]NTf₂ は 323 K で 24 時間以上液体状態にて真空乾燥 (2×10⁻³Pa) をおこなった。水分量を Mettler Toledo 社 DL32 を用いたカールフィッシャー滴定により測定した結果、次の値が得られた。いずれも 100ppm 以下の値を示し、今後の測定に供するのに十分な乾燥状態にあることが確認された。

[C₁mim]FSA 45ppm

[C₁mim]NTf₂ 52ppm

b) 粘度測定

粘度測定には Anton Paar 社の AMVn 自動マイクロ粘度計システムを用いた。粘度を求める計算式としては次式で表され

$$\eta = K_1(\alpha)(\rho_B - \rho_S)t$$

η : 試料の粘性係数(mPa·s), $K_1(\alpha)$: 装置の校正定数(mPa·cm⁻¹/g), ρ_B : ボールの密度(g/cm³), ρ_S : 試料の密度(g/cm³), t : ボールの落下時間(s)

である。試料の密度は、別途 Anton Paar 社の DMA4500 Density Meter を用いて求めた。[C₁mim]FSA の融点が、331 K である為、333 K で粘度測定をおこなった。

c) 熱測定

本研究で用いた熱測定装置は、研究室で自作したものである。^{1,2}熱測定装置は、一般的に用いられる示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter: DSC) とは異なり基準物質ステージを除いて、試料ステージのみの構造として装置を小型化し、熱量感知のセンサーと温度制御のヒーターの双方にペルチェ素子を用い高感度・高分解能を実現したものとなっている。³本装置のベースラインの安定性は、 $\pm 5 \mu\text{W}$ 、温度安定性は、 $\pm 0.001 \text{ K}$ であり、測定可能温度範囲は、193 K から 393 K である。試料は、サンプリング前にそれぞれ液体状態で 24 時間以上真空乾燥($2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)し、グローブボックス内で圧着型のアルミパンに充填して測定を行った。測定に際しては良好な熱伝導を得る為にグリース (Apiezon T) を用いてサンプルステージにセットした。融点と凝固点は、それぞれ発熱及び吸熱ピークのピークトップの値とした。

d) 単結晶構造解析

結晶構造解析を行う為には幾つかの方法があるが、対象試料の単結晶を得ることが出来ればその結晶構造を決定することが比較的容易になる。本試料は、結晶性が良く、比較的容易に単結晶が得られたので単結晶構造解析をおこなった。

試料を加熱したメタノールに溶解したあと徐冷法と濃縮法により再結晶

し、得られた結晶の中からサイズが一辺約 0.3mm の大きさの単結晶を取り出し X 線結晶構造回折に用いた。測定は、Bruker APEX II で、X 線は MoK α ($\lambda = 0.7107\text{\AA}$) を使用し Bruker SMART 1000CCD 回折装置により、試料に冷却 N₂ ガスを噴射し温度を一定に保ち 173 K でおこなった。構造解析は、SHELXS-97 及び SHELXL-97 を用いて最小二乗法により構造精密化によりおこなった。水素原子以外は、異方的に精密化し、水素原子の位置は騎乗モデル (riding atoms model) として扱った。

2.2 結果

2.2.1 融点と粘度

グローブボックス内で Al パンに密封サンプリングした [C₁mim]FSA 及び [C₁mim]NTf₂ の熱測定結果を Fig.2.1 と Fig. 2.2 に示す。掃引速度 5 mK/s で測定した。[C₁mim]FSA では降温過程の 304.0 K で非常に鋭い吸熱ピークの凝固点を示し、昇温過程では 331.0 K で融点を示す発熱ピークが観測された。[C₁mim]NTf₂ では熱測定のトレースは、[C₁mim]FSA と凝固点、融点の値は異なるものの同様に降温過程の 282.8 K で非常に鋭い吸熱ピークの凝固点を示し、昇温過程では 298.5 K で融点を示す発熱ピークが観測された。

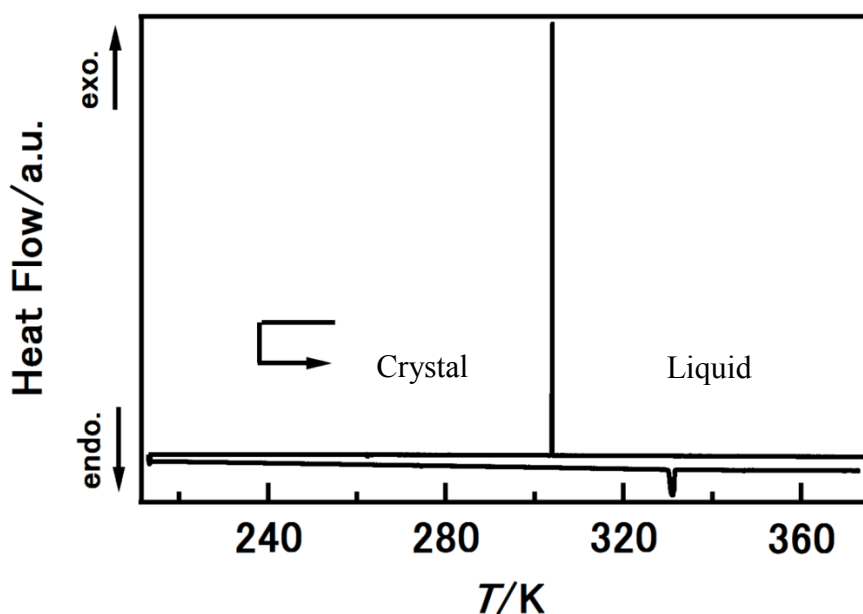


Fig. 2.1 Calorimetric trace of [C₁mim]FSA

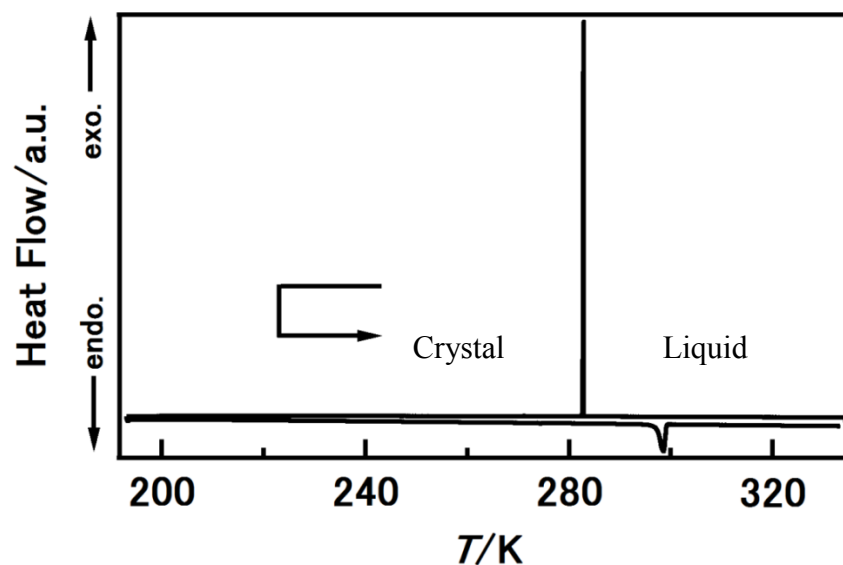


Fig. 2.2 Calorimetric trace of $[C_1mim]NTf_2$

熱測定と粘度測定の結果を Table 2 に示す。カチオンのイミダゾリウム環の 1 位の側鎖をエチル基に置換した $[C_2mim]FSA$, $[C_2mim]NTf_2$ の融点、粘度と比較すると顕著な違いが見られる。⁴ここで $[C_2mim]^+$ は、1-ethyl-3-methylimidazolium cation を表す。

Table 2. Melting point and viscosity of various ionic liquids

Anion	$[C_1mim]^+$		$[C_2mim]^+$	
	T_m / K	$\eta^a / mPa \cdot s$	T_m / K	$\eta^b / mPa \cdot s$
FSA^-	331.0	8.2	260.1 ^c	24.5 ^c
NTf_2^-	298.5	13.2	256.8 ^c	45.9 ^c

a: at 333 K, b: at 298 K, c: reference⁶

アニオンが同じである $[C_1mim]FSA$ と $[C_2mim]FSA$ は、それぞれ対応する $[NTf_2]^-$ 塩に比較し低い粘度を示している。これは同じカチオン構造を有するイオン液体の場合にアニオンに $[FSA]^-$ を有する方が分子量が低く、又

[NTf₂]⁻のCF₃基に比較し、F原子の電気陰性度がCF₃基よりも高いにも関わらず[FSA]のbis(sulfonyl)amide(SO₂-N-SO₂)が、弱い求核性しか示さないことが原因あると考えられる。⁵一方[C₂mim]FSAと[C₂mim]NTf₂の融点は、それぞれ260.1 Kと256.8 Kと近い値を示すが[C₁mim]FSAは、[C₁mim]NTf₂の融点298.5 Kに比較し331.0 Kと顕著に高い融点を示している。この大きな融点の違いを分子量の差、静電相互作用、コンフォメーションの違いからだけで説明することは困難である。[C₁mim]FSAにカチオン-アニオン間の特異的な相互作用の存在が示唆される。

2.2.2 [C₁mim]FSAの単結晶X線構造解析

a) [C₁mim]FSAの分子構造

[C₁mim]FSAの特異的な相互作用の存在を明らかにするために単結晶X線構造解析をおこなった。その結果、[C₁mim]FSAは、斜方晶系 *Pbcm* の対称性を有する結晶形であることがわかった。X線結晶構造解析で得られた独立単位の鏡面对称操作後の原子配置を Fig. 2.3 に示す。原子が50%の確率で内部に存在する大きさを楕円体で示すORTEP (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) 図を用いている。

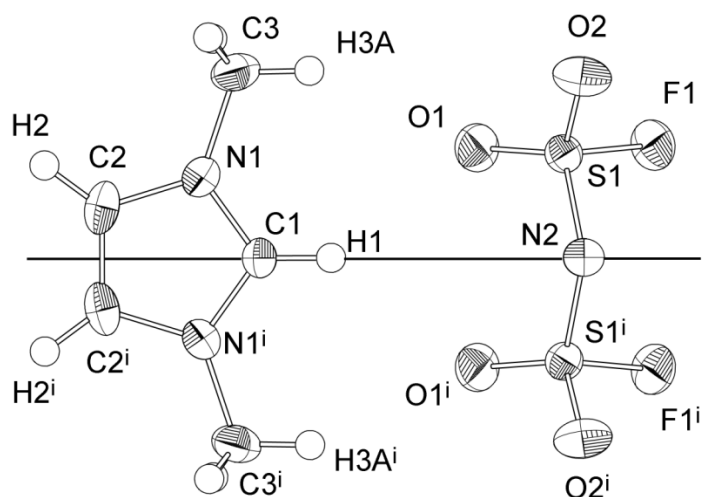


Fig. 2.3. Asymmetric unit with symmetry atoms of [C₁mim]FSA with 50% ellipsoid probability. The solid line indicates the crystallographic mirror plane.

Fig. 2.3 に示すようにカチオンの C1, H1 とアニオンの N2 が鏡面に存在するカチオンとアニオンが共に完全な鏡面对称構造している。

本研究の目的である各相におけるイオン液体の構造と相挙動の関係を解明する上では、[C₁mim]FSA の結晶状態における[FSA]⁻のコンフォメーションを知ることが鍵となる。従って、[FSA]⁻が F-S-N-S の Torsion angle が ±74.1° の完全な“Cisoid”であることがわかったことは大変重要な情報である。[FSA]⁻, [NTf₂]⁻ 及び [BETA]⁻ (C₂F₅-SO₂-N-SO₂-C₂F₅: bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide) で知られているビス (スルフォニル) アミドを含む塩のアニオンの完全な“Cisoid”のコンフォメーションは、これまでに報告された例は無い。

主な結合長及び結合角のデータを Table 3 に示す。更に単結晶構造解析結果の詳細なデータを Table 4 に示す。結晶構造のデータは CIF ファイルとして CCDC(Cambridge Crystallographic Data Centre)に申請し、登録番号 963540 を受理した。

Table 3 Bond lengths[Å] and angles[°]

Bond	Bond Length [Å]	Bond	Bond Angle [°]
C1-N1	1.3285	N1-C1-N1 ⁱ	108.70
C1-H1	0.9500	N1-C1-H1	125.70
C2-N1	1.3777	C2 ⁱ -C2-N1	107.15
C3-N1	1.4650	C2 ⁱ -C2-H2	126.40
C3-H3	0.9800	N1-C2-H2	126.40
F1-S1	1.5725	N1-C3-H3	109.50
N2-S1	1.5704	C1-N1-C2	108.51
O1-S1	1.4198	C1-N1-C3	125.96
O2-S1	1.4182	C2-N1-C3	125.53
		S1-N2-S1 ⁱ	122.75
		O2-S1-O1	119.00
		O2-S1-N2	116.62
		O1-S1-N2	107.96
		O2-S1-F1	103.44
		O1-S1-F1	104.63
		N2-S1-F1	103.08

Table 4 Crystal and refinement data of [C₁mim]FSA

Chemical formula: C₅H₉N₂, F₂NO₄S₂
Formula weight = 277.27
T = 173K
Crystal system : Orthorhombic Space group: *P*_{bcm}
a = 5.0000(3) Å
b = 14.9728(8) Å
c = 14.4150(8) Å
Z = 4
*D*_{calc} = 1.707 g cm⁻³
Radiation : Mo *K*_α (λ = 0.71073 Å)
μ(Mo *K*_α) = 0.526 mm⁻¹ *F*(000) = 568
Crystal size = 0.30 × 0.30 × 0.30 mm³
No. of reflections collected = 5588
No. of independent reflections = 1296
θ range for data collection : 2.72 to 27.57°
Data / Restraints / Parameters = 1296/0/77
Goodness-of-fit on *F*₂ = 1.144
R indices [*I*₀ > 2σ(*I*₀)] : *R*1 = 0.0341, *wR*2 = 0.1022
R indices (all data) : *R*1 = 0.0389, *wR*2 = 0.1069
(Δ/σ)_{max} = 0.001
(Δρ)_{max} = 0.459 eÅ⁻³ (Δρ)_{min} = -0.337 eÅ⁻³
Measurement system : Bruker APEX II CCD
Program system: Bruker APEX II
Structure determination: SHELXS-97
Refinement: SHELXL-97
CCDC: 963540

b) [C₁mim]FSA 結晶の水素結合

Bondiにより算出された van der Waals 半径⁶を原子半径として[C₁mim]FSAの結晶中でのカチオン-アニオン間の相互作用の状態を詳細に見てみる。カチオン-アニオン間の相互作用は、静電相互作用以外にも顕著な水素結合の存在が見られる。結晶の面内及び面外の水素結合の状態を Fig. 2.4 に示す。

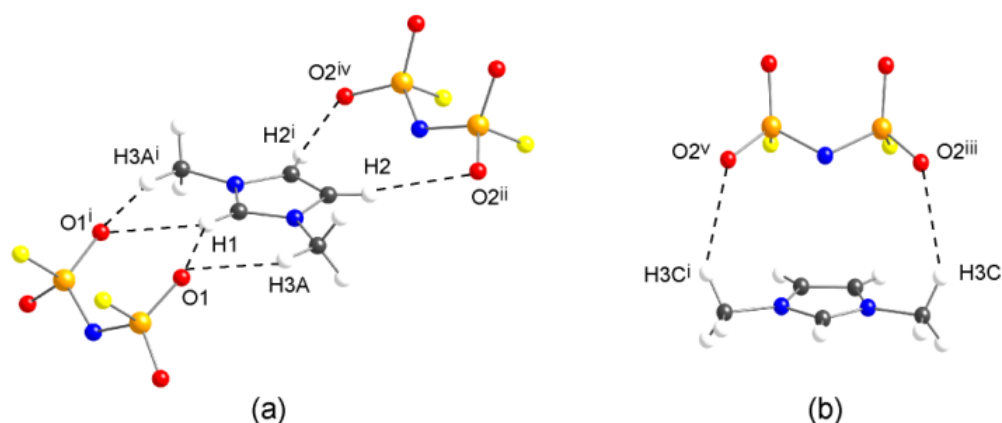


Fig.2.4 In plane hydrogen-bonding (a) and out of plane hydrogen-bonding (b) in the crystal of [C₁mim]FSA. Grey(Carbon), Blue(Nitrogen), Yellow(Fluorine), Orange(Sulfur), Red (Oxygen), White(Hydrogen) Symmetry Operations: (iv) $2-x, 1/2+y, 1/2-z$; (v) $1-x, 1/2+y, 1/2-z$

Table 5 に水素結合長、結合角の詳細を示す。

Table 5 Hydrogen-bonding in the crystal of [C₁mim]FSA.^a

C-H...O	$d_{H...O}$ / Å	$d_{H...O} - vdW^b$ / Å	$d_{C...O}$ / Å	$\angle_{C-H...O}$ / °
C1-H1...O1	2.43	-0.29	3.242(2)	143
C3-H3A...O1	2.45	-0.27	3.362(2)	154
C2-H2...O2 ⁱⁱ	2.55	-0.17	3.491(2)	169
C3-H3C...O2 ⁱⁱⁱ	2.63	-0.09	3.442(2)	141

a: Symmetry operations: (ii) $2-x, 1/2+y, z$; (iii) $1-x, 1/2+y, z$

b: vdW: sum of the van der Waals radii.

F 原子が、イミダゾリウム環から最も遠くに位置し、カチオンと水素結合

を形成せず全く相互作用をしてないことがわかる。イミダゾリウム系のイオン液体ではイミダゾリウム環の 2 位の水素原子が、最も強い水素結合能を持つことがよく知られている。^{7,8}[C₁mim]FSA の結晶においても Table 2 の結果からもわかる通り、イミダゾリウム環の 2 位の位置の H1 と O1 及び H3A と O1 の間の原子間の距離が、それぞれ 2.43 Å と 2.45 Å と H と O の van der Waals 半径の和 2.72 Å よりも 0.29 Å, 0.27 Å 短く、強い相互作用をしていることを示している。 Fig. 2.4(a)で示される asymmetric unit の鏡面对称操作の結果、非常に特徴的な[C₁mim]⁺の 2 位の H、1,3 位のメチル基の H と[FSA]⁻の O の間で W 型の水素結合を形成しており、[C₁mim]⁺の 4,5 位の H と前述の[FSA]⁻とは異なる[FSA]⁻の O の間でも水素結合を形成している。面外ではイミダゾリウム環の上に位置する別の[FSA]⁻の O とイミダゾリウム環の 1,3 位のメチル基の H が、距離 2.63 Å (van der Waals 半径の和よりも 0.09 Å 短い) でやや弱い水素結合を形成しており、[FSA]⁻の全ての O が水素結合に関与している。この非常に対称性の高いカチオン-アニオン間の水素結合により、アニオンの S-N-S の回転が阻害され、結晶状態でのアニオンのコンフォメーションが制限されている。

[C₁mim]NTf₂においても[C₁mim]FSA の結晶で観測されたものと同様なイミダゾリウム環の 2 位の H との W 型の水素結合は報告されている。^{7,9,10} しかしながら[C₁mim]NTf₂では Fig. 2.5.に示す通り 4,5 位の H とアニオンとの bidentate な水素結合の形成は観測されず、各々の H はそれぞれ別のアニオンとの水素結合を形成している。その結果、イミダゾリウム環と 3 つのアニオンで面内水素結合を形成している。[C₁mim]FSA では [C₁mim]NTf₂に比較しより少ない 2 つのアニオンが配位し水素結合を形成している。

[FSA]⁻塩は、対応する[NTf₂]⁻塩に比較し粘度が低い。この要因としては、[FSA]⁻の分子量が小さいこと、F 原子は CF₃ グループよりも電気陰性度は高いがビススルフォニルアミドの弱い求核性により、電荷が SO₂-N-SO₂ に局在化していることが原因と考えられる。 [C₁mim]NTf₂に比較し配位数の少ない[C₁mim]FSA では、カチオン-アニオン間でより強固な相互作用を示し、このことが[C₁mim]FSA がより高い融点を示す要因であると考えられる。

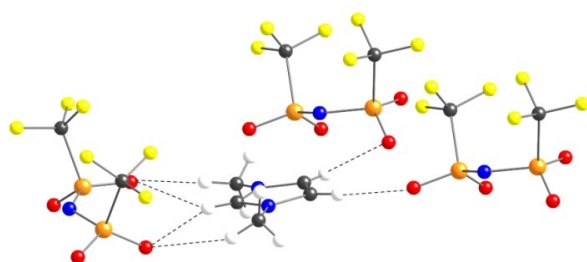


Figure 2.5 In-plane cation-anion hydrogen bonding in $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2^{24}$, showing the in-plane cation surrounding the three anions. Grey = carbon, blue = nitrogen, yellow = fluorine, orange = sulfur, red = oxygen, white = hydrogen.

c) $[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ 結晶の Packing Diagram

$[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ の結晶の packing diagram を Fig. 2.6 に示す。 c 軸方向に沿った面内相互作用により波形の鎖状構造(undulating chain structure)を形成している。同時に a 軸方向にカチオンの H3C とアニオンの O2^{iii} の間に面外相互作用があり鎖状構造が積み重なった構造を形成している。

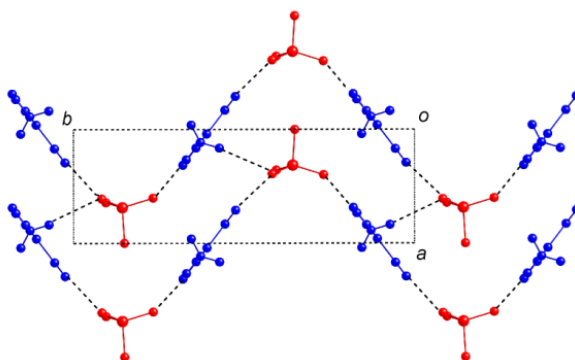


Fig. 2.6 Hydrogen bonded undulated chain structure of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ projected along the c -axis ($z = 0-1/2$). Blue(Cation), Red(Anion)

a 軸方向から packing diagram(Fig. 2.7)を見るとカチオン→アニオンとアニオン→カチオンが交互に配列され、 c 軸方向からの波形の鎖状構造間の水素結合が存在していないことを示している。

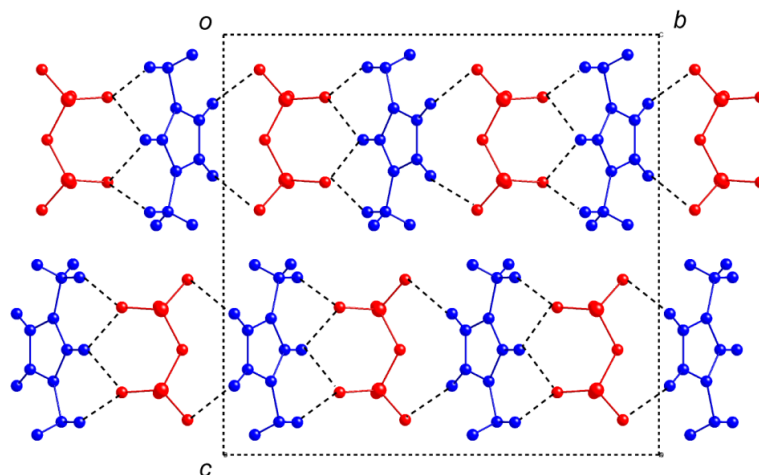


Figure 2.7 Packing diagrams of $[C_1mim]FSA$ projected along the a -axis. Blue = cation, red = anion.

2.3 考察

$[C_1mim]FSA$ は、 $[C_1mim]NTf_2$ と比較し低粘度であるが、融点は高い。 $[C_1mim]FSA$ の結晶構造は、非常に対称性が高く $[FSA]^-$ が“Cisoid”のコンフォメーションを取り、イミダゾリウム環の 1,3 位のプロトンとアニオンの酸素間および 4,5 位のプロトンとアニオンの酸素間で水素結合を形成している。1つのカチオンに対して2つのアニオンが面内で水素結合を形成し、更に同じカチオンのイミダゾリウム環の 1,3 位のメチル基のプロトンと面外で水素結合を形成し非常に対称性の高い結晶構造を形成している。これらの水素結合により、カチオン-アニオンが波状の鎖状構造を形成し、その鎖が積み重なった構造を形成している。アニオンの全ての酸素原子がカチオンとの水素結合に関与している。 $[C_1mim]NTf_2$ でもカチオンとアニオンが面内の水素結合を形成しているが、カチオンの 4,5 位のプロトンに配位するアニオンがそれぞれ別のアニオンであり、 $[C_1mim]FSA$ の面内、面外の水素結合形成と比較し対称性に大きな差がある。 $[C_1mim]FSA$ ではこの構造効果が高い融点の原因である。

参考文献

- 1) K. Tozaki, H. Inaba, H. Hayashi, C. Quan, N. Nemoto, T. Kimura, *Thermochim. Acta* **2003**, 397, 155.
- 2) K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4894.
- 3) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 1775.
- 4) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* **2006**, 162, 658.
- 5) J. Mullay, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7271.
- 6) A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- 7) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.
- 8) K. Nishikawa, S. Wang, T. Endo, K. Tozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 806.
- 9) A. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. Cooper, and K. Johnson, *CrystEngComm* **2006**, 8, 742.
- 10) Y. Paulechka, G. Kabo, A. Blokhin, A. Shaplov, E. Lozinskaya, D. Golovanov, K. Lyssenko, A. Korlyukov, Y. Vygodskii, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 9538.

第3章 1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide : [C₁mim]FSA の

相挙動とダイナミクス

3.1 熱測定と粉末 X 線構造解析

第2章の Fig. 2.1 で 1,3-Dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide の熱測定の結果を示した。ここで熱量トレースを詳細に観察してみると降温時に観測される 304 K 付近の結晶化(T_f)に伴う鋭い発熱ピークと 331 K 付近の融解(T_m)に伴う吸熱ピーク以外に昇温過程で融解前に吸熱ピークが観測された。(Fig. 3.2)

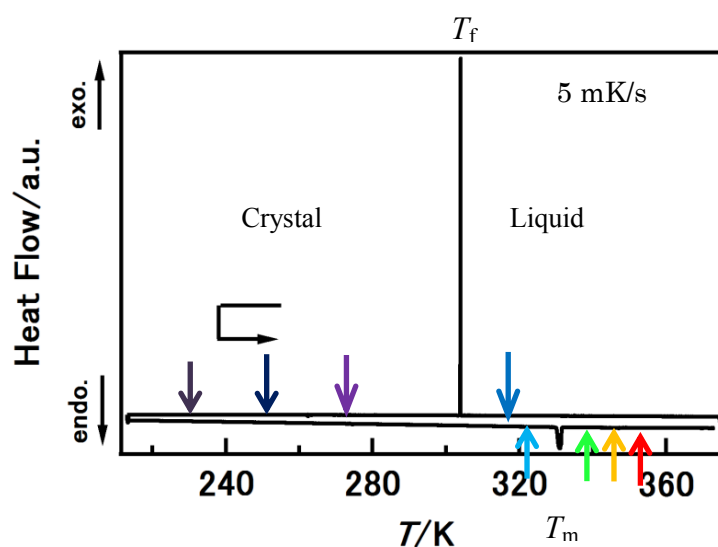


Fig. 3.1 Calorimetric trace of [C₁mim]FSA

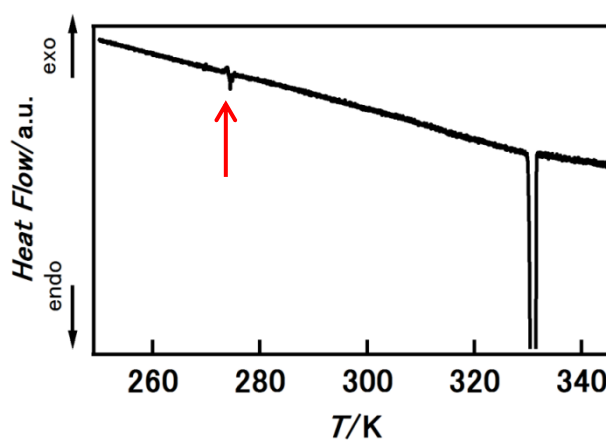


Fig. 3.2 Expansion of calorimetric trace of [C₁mim]FSA; temperature range between 250 – 345 K

274 K 付近に観測された吸熱ピークは、水分によるピークの可能性もあるが掃引速度を変えた実験により水分の影響では無いことを確認した。装置の感度からノイズとしては大きく明らかに[C₁mim]FSA の熱挙動の一部を捉えたものであり、結晶中での構造の変化に起因することが考えられる。

そこで第 2 章の 2.2.2 物性評価の d) の単結晶構造解析で説明した Bruker APEX II を使って粉末 X 線結晶構造解析をおこなった。イオン液体の相挙動を把握する上では熱履歴が非常に重要であることが知られている。^{1,2} そのため室温(296 K)で結晶であることを確認した後、173 K まで降温し、その後 273 K まで 10 K/min で昇温、更に Fig.3.2 で観測された 274 K 付近のピークを経過した後、308 K まで同じ 10 K/min. で昇温後測定、結晶の X 線回折パターンを比較した。測定は、それぞれ所定の温度に到達した後 10 分間放置しおこなった。308 K では所定の温度に到達後、10 分間の放置後更に 30 分間放置し時間経過による変化の有無を確認した。その結果を Fig. 3.3 に示す。

比較の為に[C₁mim]FSA の単結晶 X 線解析から得られた構造パラメーターから計算した回折パターンを示した。X 線源は、いずれの測定においても MoK α ($\lambda=0.7107\text{\AA}$)である。粉末 X 線結晶解析から得られたパターンは単結晶構造解析のパターンほど細部を再現出来ていないが、主要なピークに関しては一致していることがわかる。各温度条件で測定した回折パターンが、完全に一致しており先に熱測定で観測された 274 K 付近の吸熱ピークと融解ピークの前の状態は、同一の結晶構造を有することが明らかとなった。即ち融解前の吸熱ピークは、結晶-結晶相変化では無く、イオン液体に特徴的にみられるマクロな結晶構造の一部が不均一な状態で存在するため、結晶全体が融解する前に結晶の一部が微視的に融解する挙動を捉えたものと考えている。

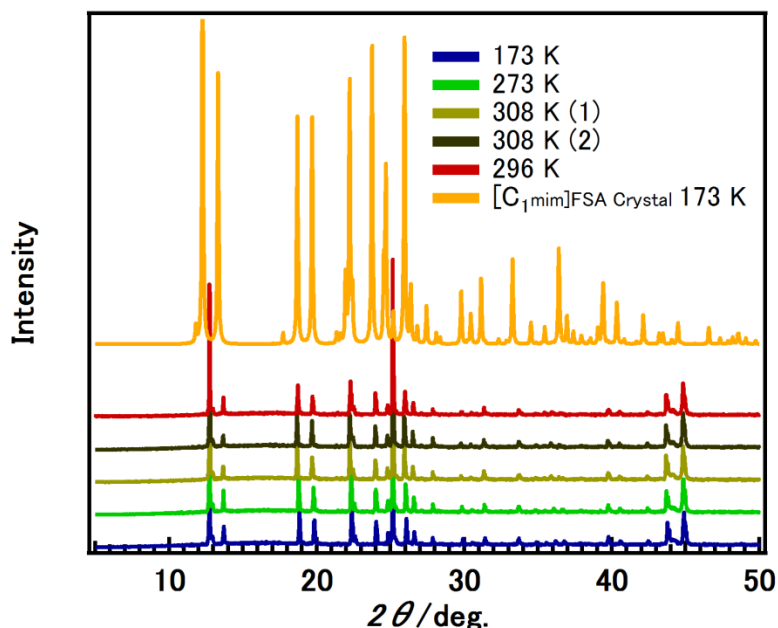


Fig. 3.3 X-Ray Diffraction Pattern of single crystal and powder of $[C_{1mim}]FSA$ at the temperature of 173, 273, 296 and 308 K. ($\lambda=0.7107\text{\AA}$)

3.2 ラマン分光・熱同時測定

ラマン分光は、分子構造—官能基、幾何異性、コンフォメーション、水素結合、化学結合の状態、周囲の環境に関する知見が得られることが知られている。ラマン散乱は、物質のコンフォメーションなどの構造に固有であり、主に振動状態に対応するエネルギー準位と関係づけられる。本研究では波長分散型 Kaiser Optical System 社製ラマン分光計 HoloLab 5000 (GaAlAs のダイオードレーザー励起波長：785 nm、測定範囲：100~3450 cm^{-1} 、分解能：4 cm^{-1}) と熱測定装置を組み合わせ熱測定と同時にラマン分光測定が可能な測定装置³を用いた。この同時測定により相挙動の温度の前後においてラマン分光測定をおこなうことで、各相における分子の構造変化を知ることが可能となり、量子化学計算と合わせて分子のコンフォメーション情報を得ることができる。

$[C_{1mim}]FSA$ の熱・ラマン同時測定をおこなった際のラマンスペクトルを Fig. 3.4 に示す。昇温・降温の掃引速度は 5 mK/s で Fig. 3.1 に矢印で示した液体状態、固体状態における各温度で測定をおこなった。

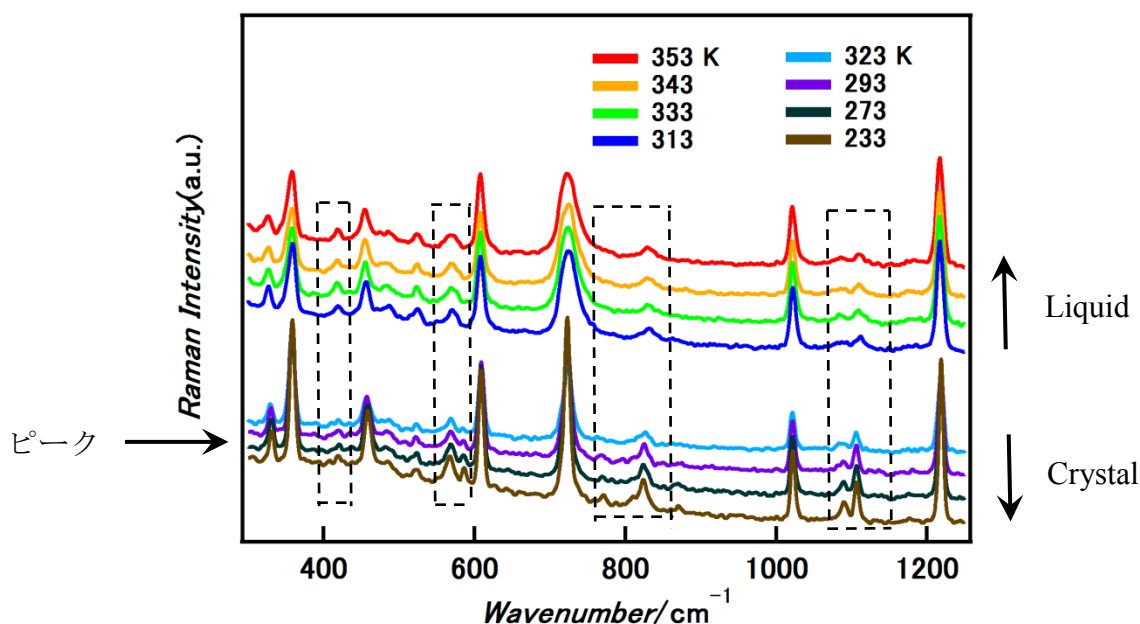


Fig. 3.4 Raman spectroscopy of $[C_1mim]FSA$ at the liquid state and crystal state.

レーザー照射によりサンプルが熱による影響を受けるため、ラマン分光装置の最大出力は 400 mW であるが、レーザーの出力を絞り 1/8 の 50 mW に設定した。実際にサンプルに照射されるレーザー強度はケーブル中で減衰するため出力の約 1/3 になり、今回の測定では 16 mW 程度のレーザーによる熱の影響を受けるが、熱測定を同時に行いながら、各相挙動のピークをモニターした上で測定温度を決定した。降温時の液体状態の 313 K、結晶化後の 293, 273, 233 K、昇温時の融解前の結晶状態の 323 K、融解後の液体状態の 333, 343 と 353 K でそれぞれ測定した。

使用したラマン分光システムでは $100 - 3450\text{cm}^{-1}$ の全測定領域を一度に測定することが可能であるが、 $[C_1mim]FSA$ が特徴的なスペクトルを示す $300 - 1250\text{cm}^{-1}$ の範囲を示した。藤井健太ら⁴は $[C_2mim]FSA$ を液体状態である 298 K から 358 K でラマン分光測定を行い $[FSA]$ に固有なラマンの波数として 293, 328, 360, 456, 484, 526, 572, 726, 832, 1217 と 1367cm^{-1} があるとしている。本研究においては 420, 482, 568, 585, 824, 871, 1090 及び 1107cm^{-1} 付近のピークが液体状態と結晶状態で異なることが認められた。

液体状態においては[FSA]は“Cisoid”と“Transoid”に代表される安定構造だけではなく、[FSA]の骨格である S-N-S を中心に回転し、比較的自由的なコンフォメーションを取ることができると考えられる。結晶状態では先に結晶構造解析で明らかにしたようにコンフォメーションとしては“Cisoid”のみが可能である。従って相挙動に伴うコンフォメーション変化を観測するためには結晶状態と液体状態で明らかに異なるピークの挙動を観測することが重要である。

熱測定で観測された融解前のピークの前後でラマンスペクトルはピークに変化は見られず、先の粉末 X 線結晶解析の結果と同様にコンフォメーションの変化は観測されなかった。

このスペクトルを帰属するために Gaussian 09⁵ を使って量子化学計算をおこなった。Gaussian での計算は、気相で単独の分子の状態からシュミレーションしたものであり、凝集状態における相互作用については、考慮していない。カチオンについては+1 の電荷、アニオンについては-1 の電荷を持つとして計算をおこなった。

3.3 量子化学計算

1998 年にノーベル賞を受賞した John Anthony Pople らによって開発された計算プログラムの最新版である Gaussian 09⁵ を用いて計算をおこなった。基本的には気相状態の一分子を対象としてエネルギー、分子構造、分光学的スペクトルを計算することができる。一般的には密度汎関数法 (Density Fluctuation Theory: DFT) を用いて交換汎関数として勾配補正法 (Generalized Gradient Approximation) に基づく Becke の混成法である交換汎関数 B3 に、相関汎関数として Lee, Yang, Parr による LYP 汎関数を組み合わせた B3LYP 法が用いられる。本研究においても構造最適化、ラマンスペクトルの計算には B3LYP に基底関数として 6-311+G(d, p) を組み合わせて計算をおこなった。ポテンシャルエネルギー、電荷分布計算では B3LYP/6-311+G(d, P) で構造最適化後、Møller-Plesset 摂動法の MP2 を用いて計算をおこなった。構造最適化により得られた全安定構造の振動数は全て実数であった。

[FSA] のラマン測定における各スペクトルの帰属をおこなうために

Gaussian 09⁵ を用いてラマンスペクトルをシュミレーションした結果を次に示す。

[C₁mim]FSA の結晶構造解析の結果から結晶状態では[FSA]⁻は、Fig.3.5 a) に示す通り“Cisoid”のコンフォメーションを取っていることが明らかである。

“Transoid”は、“Cisoid”の座標データより Fig.3.5.b)に示す最安定構造を決定した。“Cisoid”と“Transoid”のそれぞれのラマンスペクトルの計算結果を Fig.3.6 と Fig.3.7 に示す。

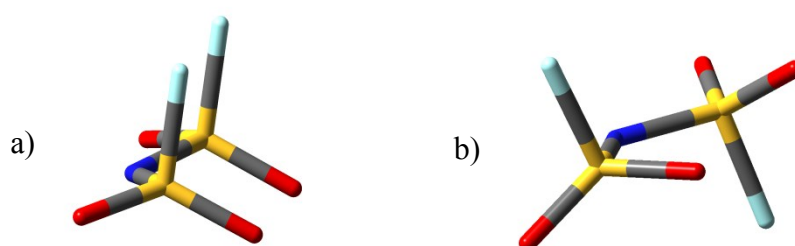


Fig. 3.5 Conformations of “Cisoid” and “Transoid” of [FSA]⁻ a) “Cisoid” from crystal data and b) “Transoid” optimized by Gaussian 09⁴ Grey = carbon, blue = nitrogen, light blue = fluorine, yellow = sulfur, red = oxygen.

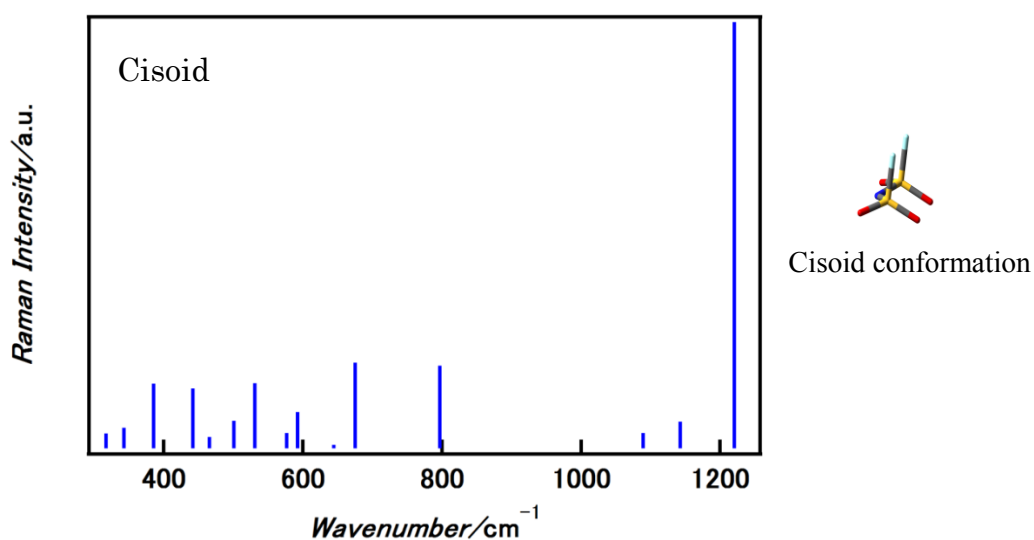


Fig. 3.6 Raman active bands calculated with DFT for “Cisoid” conformation of [FSA]⁻

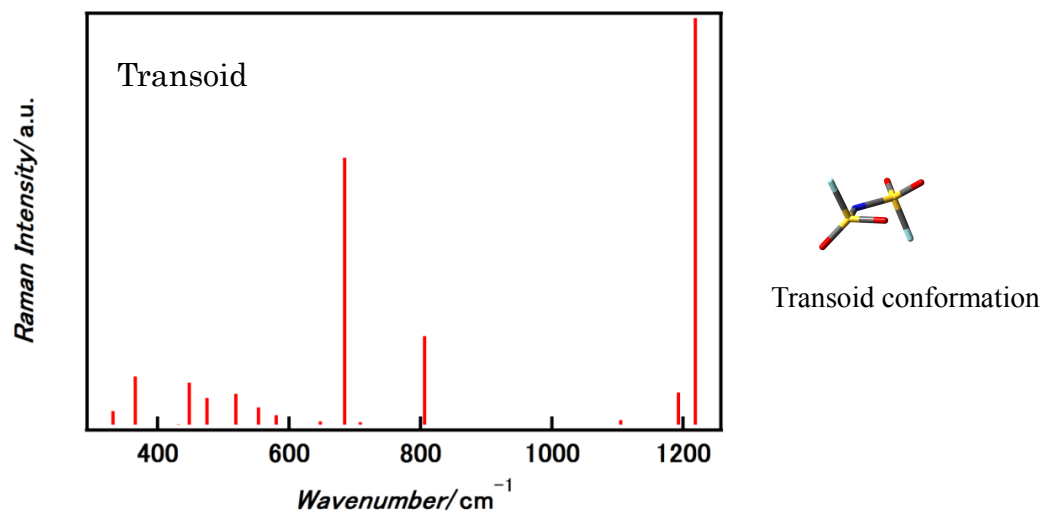


Fig. 3.7 Raman active bands calculated with DFT for “Transoid” conformation of [FSA]⁻

カチオンの[C₁mim]⁺についても同様に Gaussian 09⁵を用いて DFT によりラマンスペクトルの計算をおこなった。(Fig.3.8)

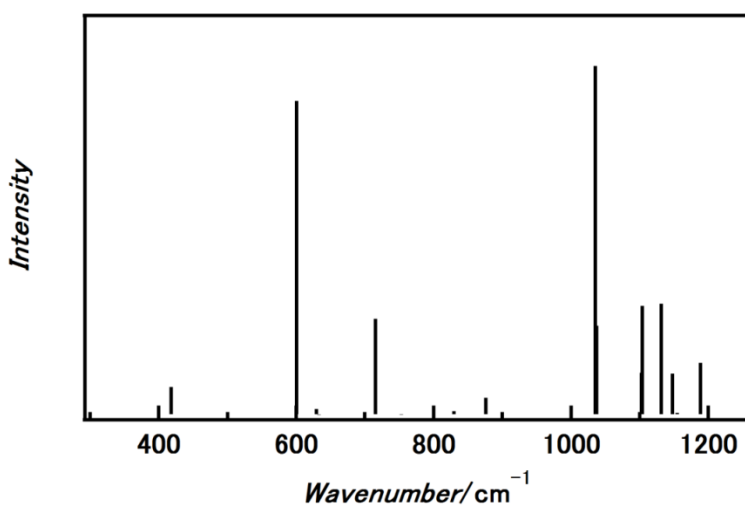


Fig. 3.8 Raman active bands calculated with DFT for [C₁mim]⁺

Fig.3.4 に示した実験で求めたラマンスペクトルと計算で求めた波数の帰属を行うため[FSA]⁻の“Cisoid”(Fig. 3.6) “Transoid”(Fig.3.7)と[C₁mim]⁺(Fig. 3.8)のグラフを重ねた結果を Fig. 3.9 に示す。

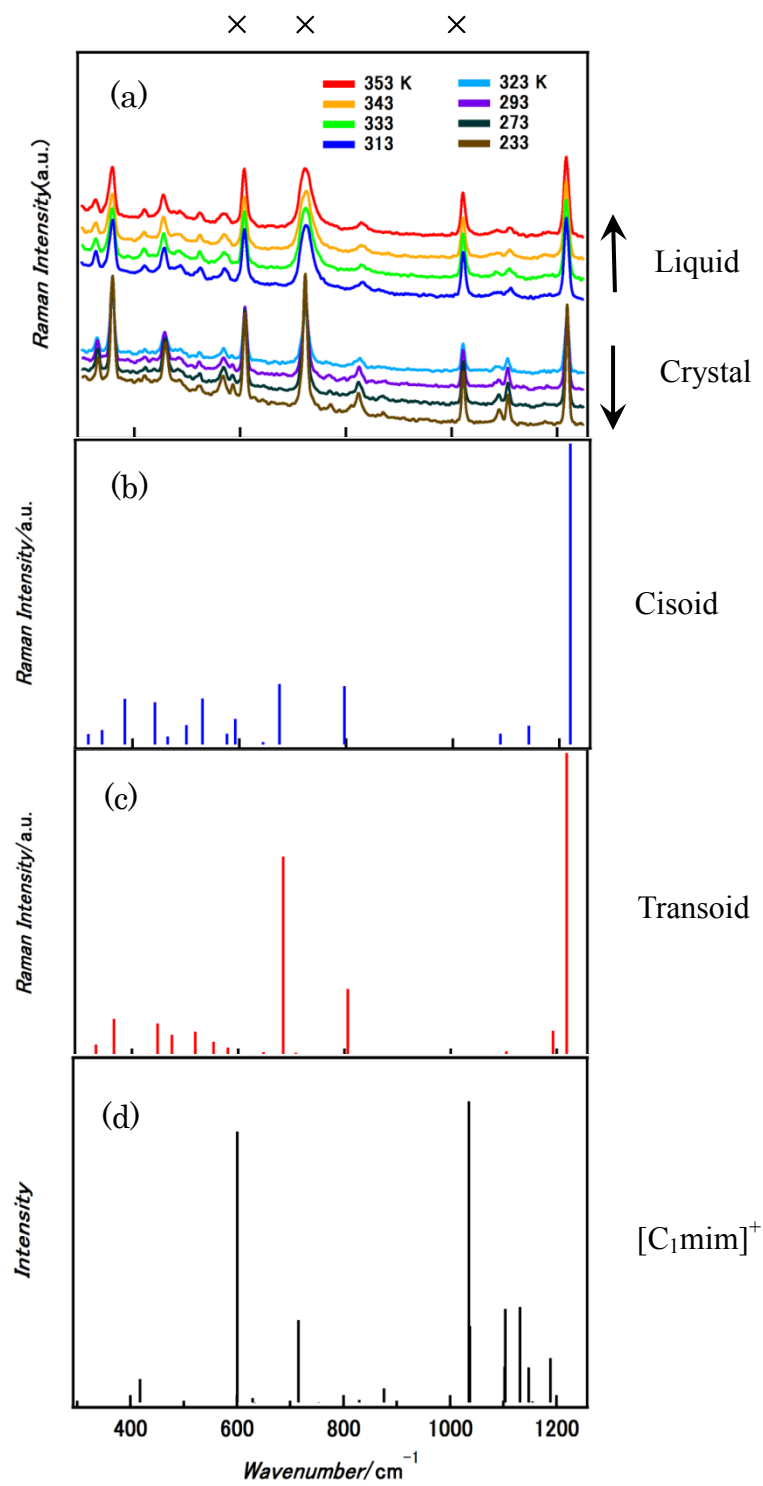


Fig. 3.9 (a) Observed Raman spectra for the different phases, (b) – (d) Raman active bands calculated with DFT for “Cisoid” and “Transoid” of [FSA]⁻ and [C₁mim]⁺.

ラマン分光測定装置の分解能が 4cm^{-1} であることから、計算の結果“Cisoid”と“Transoid”で非常に近い波数にスペクトルが現れる場合もあり、全てのスペクトルと計算結果が完全に一致している訳ではないが、幾つかの特徴的なスペクトルの違いが、計算で得られた[FSA]⁻の“Cisoid”と“Transoid”の間で認められる。又[C₁mim]⁺の各振動状態に帰属されるスペクトルが明確になった。

まず 600cm^{-1} , 700cm^{-1} 及び 1050cm^{-1} 付近の大きなピークが[C₁mim]⁺由来のものと帰属される。(Fig. 3.9 (a)の×印) 次に 580cm^{-1} 付近のピークが結晶状態から液体状態に相変化することで明らかに変化していることが認められる。結晶状態即ち“Cisoid”では2つのピークが明瞭に観測されているが、液体状態では2つのピークが重なったと思われるブロードなピークになっている。特に、 1050cm^{-1} 付近に観測されたピークは結晶状態では明確に大小2つのピークとして観測されているが、液体状態ではブロードニングし明確なピークとしては観測されていない。 810cm^{-1} 付近のピークも同様に結晶状態では鋭いピークで観測されているが、液体状態ではブロードニングしている。量子化学計算による“Cisoid”と“Transoid”のシュミレーション結果からも 9cm^{-1} の差で近い位置にピークがあるが、液体状態ではそれらが重なり合っただブロードニングしていると考えられる。結晶状態ではアニオンの[FSA]⁻は、コンフォメーションとして“Cisoid”を取っていることが明らかになっている。これら3つの波数領域でのピークの挙動とシュミレーション結果からは、液体状態では“Transoid”と“Cisoid”が混合した状態で存在していることを示している。 1100cm^{-1} 付近には計算ではカチオンによるピークも認められるはずであるが、実際の観測では液体状態、結晶状態でかなり異なるスペクトル形状を示し、カチオンの計算から得られたピークはアニオンの“Transoid”, “Cisoid”のピークに隠れていると思われる。

3.4 NMRによる緩和時間 T_1 , T_2 測定

イオン液体の液体状態から結晶化およびその逆の結晶状態から融解のプロセスにおける分子のダイナミクスを観測する為に JEOL 製 MU25 (Pulse NMR 装置、H 共鳴周波数 25MHz) を使用し、縦緩和時間 (T_1) を Inversion recovery 法で、また横緩和時間(T_2)を CPMG 法 (液体状態) と Solid echo 法(固体状態)で温度掃引実験を行った。

BPP の理論より T_1 , T_2 はそれぞれ次の式で表すことが出来る。

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{2\gamma^4 \hbar^2}{5 r^6} I(I+1) \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{3}{5} \tau_c + \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} + \frac{2}{5} \frac{\tau_c}{1 + 4\omega^2 \tau_c^2} \right)$$

γ :磁気回転比 \hbar :プランク定数 ω :Larmor 周波数 τ_c :相関時間

ここで分子運動の極端な例として分子運動が非常に速く、相関時間 τ_c が非常に小さく $\omega\tau_c < 1$ の場合 (極度先鋭化条件:Extremely narrowing) と分子運動が遅く τ_c が大きく $\omega\tau_c > 1$ の場合を考えると
極度先鋭化条件 $\omega\tau_c < 1$ の場合 (液体状態のように分子運動が非常に速い場合) :

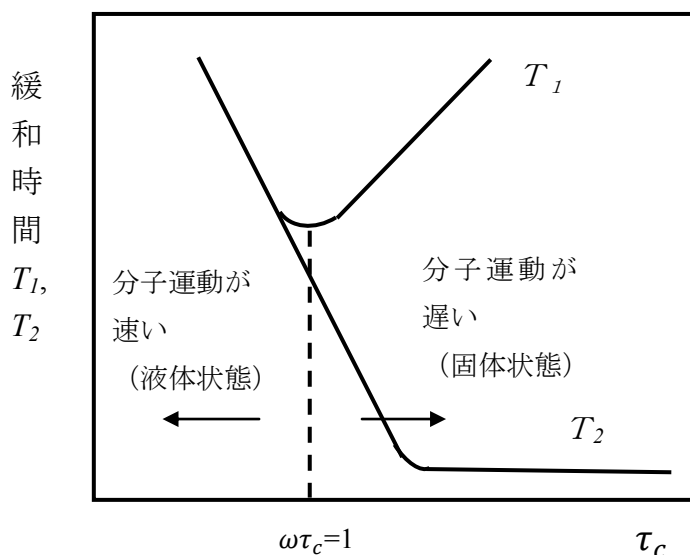
$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) 2\tau_c$$

と近似できる。即ち緩和速度 $1/T_1$ も $1/T_2$ も相関時間 τ_c に比例する。
 $\omega\tau_c > 1$ の場合 (結晶状態のように分子運動が非常に遅い場合) :

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{2\gamma^4 \hbar^2}{5 r^6} I(I+1) \left(\frac{2}{\omega^2 \tau_c} \right)$$

$$\frac{1}{T_2} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \frac{\gamma^4 \hbar^2}{r^6} I(I+1) \left(\frac{3}{5} \tau_c + \frac{1}{\omega^2 \tau_c} + \frac{2}{5} \frac{1}{4\omega_1^2 \tau_c} \right)$$

となる、 $1/T_1$ は τ_c に逆比例し、 $1/T_2$ は右辺の第一項が支配的になり、 τ_c に比例する。従って $\omega\tau_c=1$ を極小値として分子運動が速い場合と分子運動が遅い場合に区分される。この関係を図示してみると次のようになる。



今成らは7側鎖にアルキル基を持つイミダゾリウム系カチオンの縦緩和時間(T_1)の測定からイオンを構成する個々の原子のダイナミクスはイミダゾリウム環と側鎖で異なり、側鎖のアルキル基においても、部位により異なる動きやすさを示すことを明らかにした。イオン液体の液体状態から結晶状態或いはその逆も同様に相変化における分子のダイナミクスを知る上ではNMRは非常に有用な情報を与えてくれることが知られるようになった。この知見を応用し[C₁mim]FSAの液体から結晶化及び結晶から液体への凝固・融解のプロセスおよびカチオン[C₁mim]⁺とアニオン[FSA]⁻の液体状態、結晶状態におけるそれぞれのダイナミクスを明らかにするために¹Hと¹⁹Fの縦緩和時間(T_1)と横緩和時間(T_2)の温度掃引実験をおこなった。

JEOL製MU25(Pulse NMR装置、H共鳴周波数25MHz)を使用し、¹H即ちカチオンのダイナミクスと¹⁹F即ちアニオンのダイナミクスのそれぞれのイオンの平均化された縦緩和時間(T_1)と横緩和時間(T_2)を測定した。

測定は、220~400 Kの温度範囲を10 Kの温度間隔でおこない、設定温度に達した後、サンプルの温度が均一になるまで10分間放置し測定した。

結果を Fig.3.10~3.12 に示す。

[C₁mim] FSA の ¹H- T_1 , T_2 の測定結果から降温過程で 304 K で結晶化し、結晶化後は T_1 , T_2 が不連続に変化していることがわかる。昇温過程では 331 K で融解していることが観測された。熱測定で観測された結晶化点とは一致し、又融点とも比較的良い一致を示している。熱測定で観測された 274 K 付近の吸熱ピークに対応した T_1 , T_2 の変化は ¹H の NMR では観測されなかった。¹H- T_1 , T_2 の測定からカチオンの相変化に伴うダイナミクスは確認されたが、アニオンのダイナミクスを明らかにするために ¹⁹F- T_1 , T_2 を測定した。その結果を Fig. 3.11 に示す。結晶化後の T_1 , T_2 は、¹H の場合と同様に T_1 が極小値を示し、温度低下とともに緩和時間が長くなっている。

[C₁mim]FSA は、結晶化後それぞれの原子が格子点に固定され、運動が制限されたかなり固い結晶を形成していることがわかる。

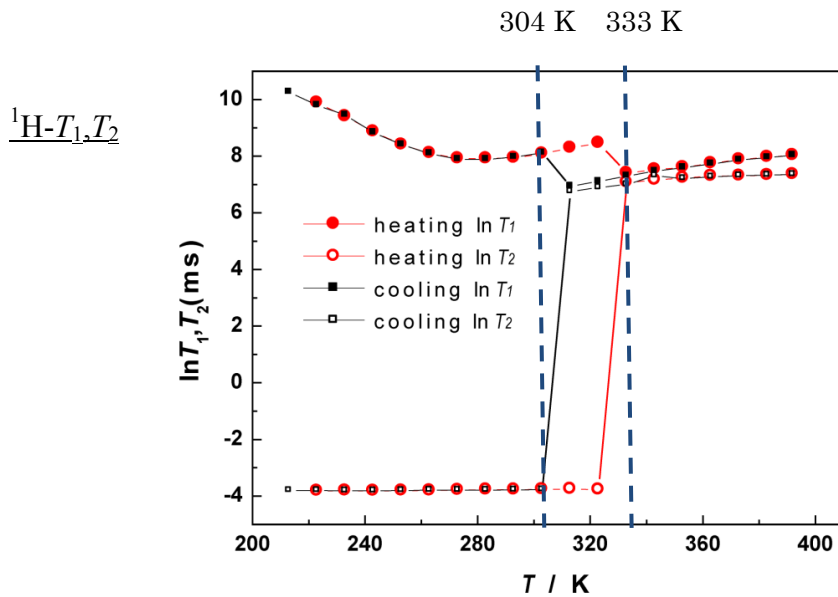


Fig. 3.10 ¹H- T_1 and T_2 values of [C₁mim]FSA measured as function of temperature in the temperature range from 210 to 395 K during cooling and heating processes.

$^{19}\text{F}-T_1, T_2$

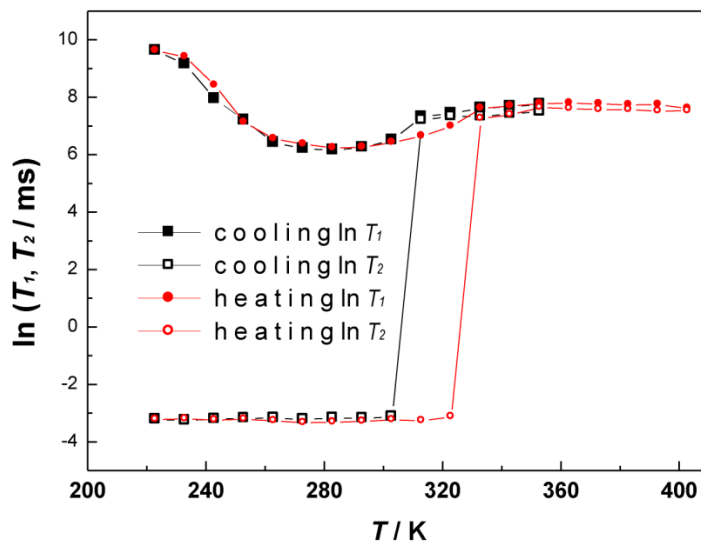


Fig. 3.11 $^{19}\text{F}-T_1$ and T_2 values of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ measured as function of temperature in the temperature range from 220 to 400 K during cooling and heating processes.

これら ^1H と ^{19}F の T_1, T_2 のグラフを重ね合わせてみるとカチオン-アニオンの相互の動きの状態を明らかにすることができる。(Fig. 3.12)

$^1\text{H}-T_1, T_2, ^{19}\text{F}-T_1, T_2$ 重ね表示

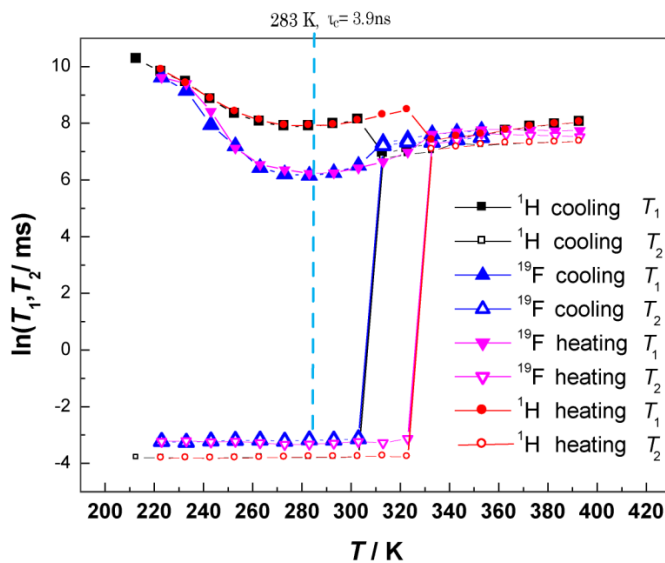


Fig. 3.12 Pile T_1 and T_2 values of ^1H and ^{19}F for $[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ measured as function of temperature.

結晶化後の $^1\text{H}-T_1$ と $^{19}\text{F}-T_1$ の極小点はいずれもほぼ同じ283 Kである。 $^1\text{H}-T_1$ の283 K付近の極小点は、結晶化後に動いているイミダゾリウム環のメチル基の回転に由来するもので、 $^{19}\text{F}-T_1$ においてはアニオンの $\text{N}-\text{SO}_2-\text{F}$ の結合軸の回転に由来する T_1 の極小点と考えられる。

[C₁mim]FSA では液体状態から固体状態へ変化する $\omega\tau_c=1$ の分子全体の極小点は観測されず、分子の部分運動としての極小点が観測されていると考えられる。

測定した全温度範囲で ^1H と ^{19}F の緩和時間がほぼ同一であることからアニオンとカチオンが対を形成し運動をしていることが明らかである。

第2章で[C₁mim]FSAの融点が高い原因として結晶構造に特徴があり、カチオン-アニオンの相互作用の強さが要因であり水素結合の形成の状態に特徴があることを議論した。NMRの縦緩和時間 T_1 と横緩和時間 T_2 の測定でカチオンの動きを示す ^1H とアニオンの動きを示す ^{19}F のダイナミクスからこのことがはっきりと示されている。

参考文献

- 1) K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4894.
- 2) K. Nishikawa, S. Wang, T. Endo, K. Tozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 82, 806.
- 3) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki, K. Nishikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 1775.
- 4) K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 12829
- 5) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, A. F. J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 2010.
- 6) N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound, *Phys. Chem.* **1948**, 73, 679.
- 7) M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki, K. Nishikawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 2959.

第4章 1,3-Dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide:

[C₁mim]NTf₂の相挙動とダイナミクス

4.1 熱測定と粉末 X 線構造解析

第2章の Fig. 2.2 で 1,3-Dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide : [C₁mim]NTf₂ の熱測定の結果を示した。ここで熱量トレースを詳細に観察してみると [C₁mim]FSA と同様に降温時に観測される 283 K 付近の結晶化(T_f)に伴う鋭い発熱ピークと 298.5 K 付近の融解(T_m)に伴う吸熱ピーク以外に昇温過程で融解前に 290 K と 293 K に 2 つの吸熱ピーク a, b が観測された。(Fig. 4.2)

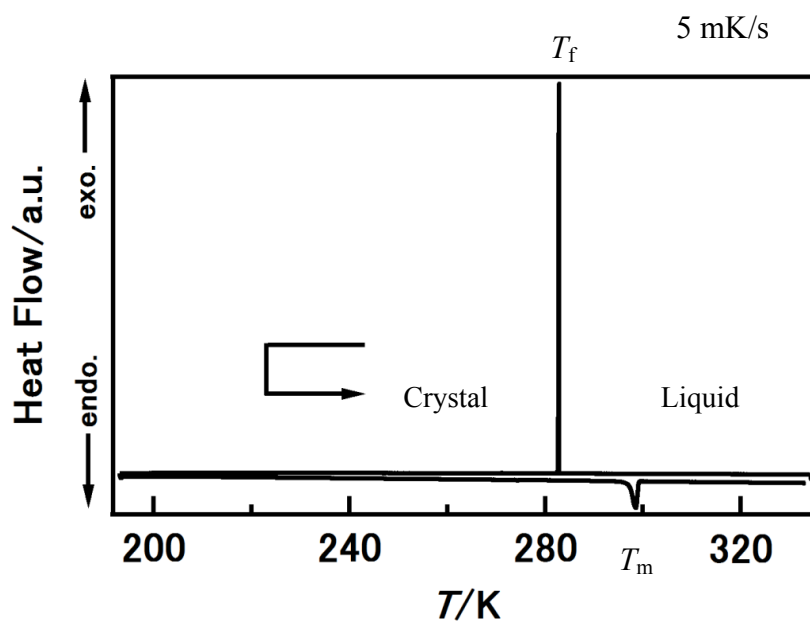


Fig. 4.1 Calorimetric trace of [C₁mim]NTf₂.

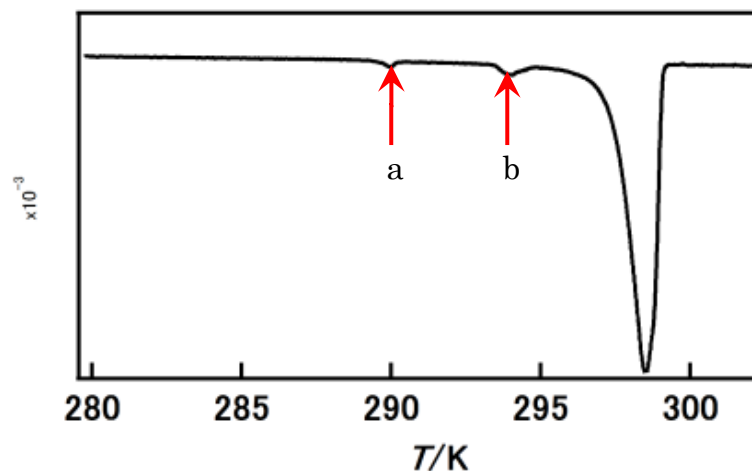


Fig. 4.2 Expansion of calorimetric trace of $[C_1mim]NTf_2$; temperature range between 279 – 303 K

これらの吸熱ピークは、装置の感度からノイズとしては大きすぎ、又再現性もあることから明らかに $[C_1mim]FSA$ 同様 $[C_1mim]NTf_2$ の熱挙動の一部を捉えたものであり、結晶中での構造の変化によるものであると考えられる。

この吸熱ピークが結晶構造の変化によるものか否かを確認するためにリガクの MiniFlex CuK α ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)を使いサンプルステージの温度を調整出来る様に自作の恒温ジャケットを装着し、循環水を流せるように改造をした。その上で粉末 X 線結晶構造解析により 278 K から 291 K の温度範囲における結晶の X 線回折パターンの変化を観測した。時間経過による変化の有無を確認するため 291 K に達した後、4 時間後と 6 時間後にも測定をおこなった。その結果を Fig. 4.3 に示す。測定されたピークの位置は各温度で変化無く、結晶構造は変化していないように思われる。しかしながら Fig. 4.4 と Fig. 4.5 に示すように 2θ の 19.5° 近傍を詳細にみると熱測定で現れたピーク a を過ぎた温度 290 K でピーク強度が低下し、シフトしている。 2θ の 29° 付近では逆にピーク a の前には見られなかったピークが現れている。全体のピーク位置およびピークパターンが殆ど変化していないことから結晶-結晶構造の変化のような大きな構造の変化では無く、結晶構造の一部が局部的に変化していることが考えられる。これに関しては更に詳細な検討が必要である。

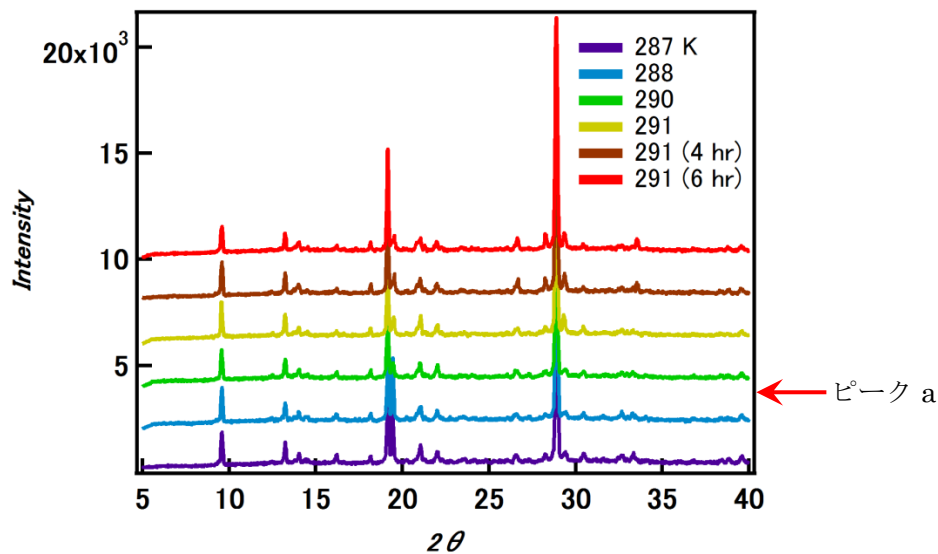


Fig. 4.3 X-Ray Diffraction of powdered $[C_1mim]NTf_2$ at the temperature between 287 and 290.8 K. ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)

ここでピーク b を示す温度以降融解までの間(292 – 298 K)の粉末 X 線構造解析は、融解前の微妙な温度領域での測定になり装置の温度制御の制約からおこなわなかった。

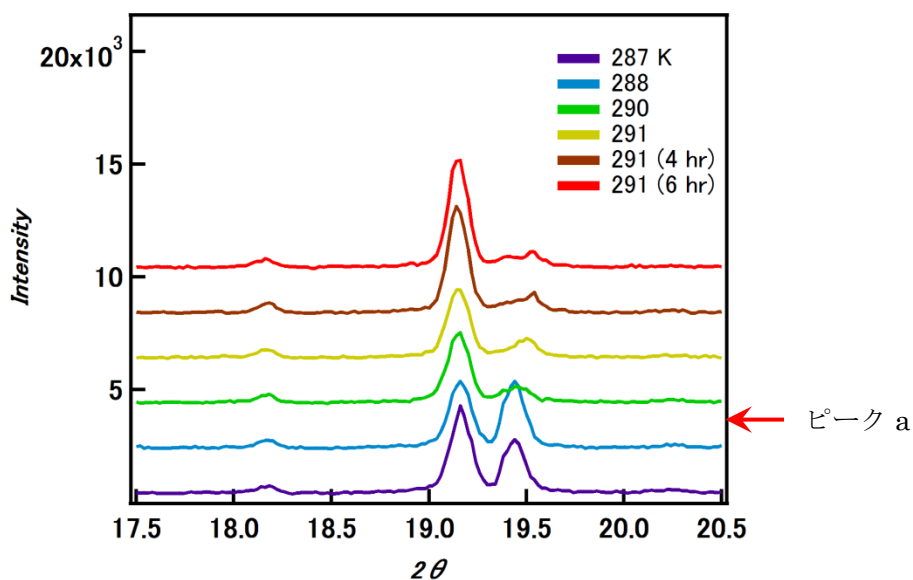


Fig. 4.4 Expanded X-Ray Diffraction of powdered $[C_1mim]NTf_2$ between 17.5 and 20.5°($\lambda=1.5418\text{\AA}$)

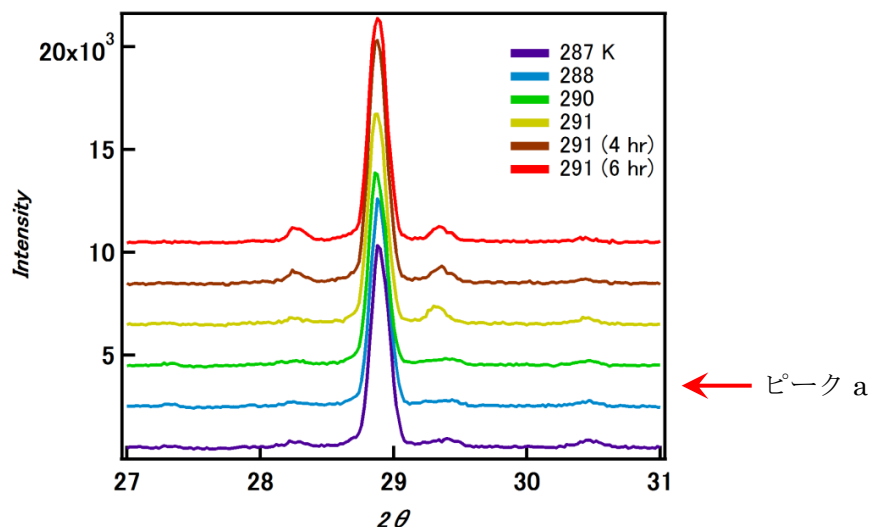


Fig. 4.5 Expanded X-Ray Diffraction of powdered $[C_1mim]NTf_2$ at 2θ between 27° and 31° . ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)

4.2 ラマン分光・熱同時測定

3.2 のラマン分光・熱同時測定で述べた Kaiser Optical System 社製のラマン分光計と熱測定装置を組み合わせた装置による $[C_1mim]NTf_2$ の熱・ラマン同時測定でのラマンスペクトルの結果を Fig. 4.6 に示す。測定は、降温時の液体状態の 305 K、結晶化後の昇温時 253, 283, 290, 291 と 293 K でそれぞれおこなった。

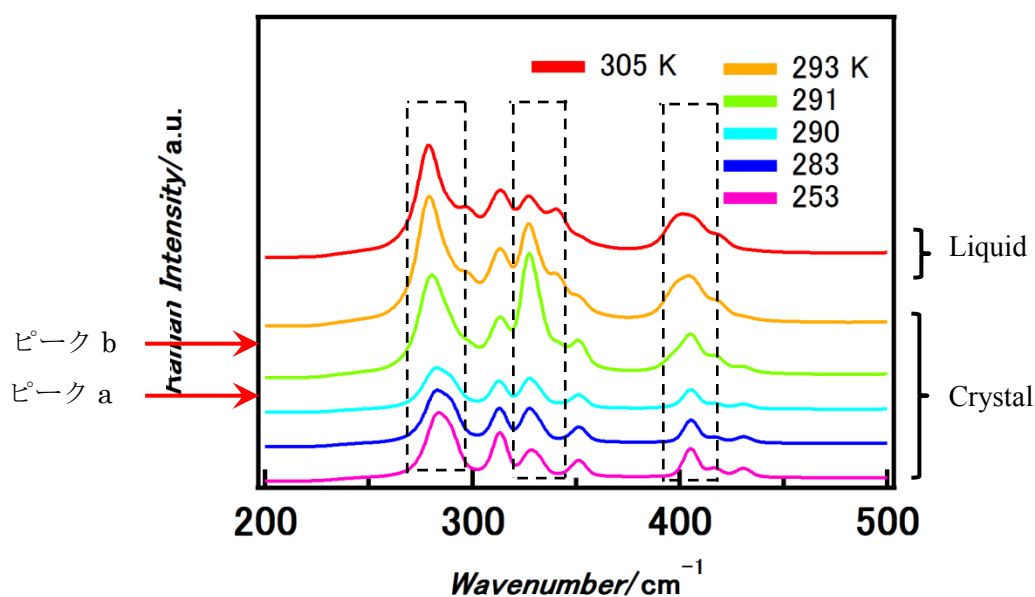


Fig. 4.6 Raman spectroscopy of $[C_1mim]NTf_2$ at the liquid state and crystal state.

その結果、Fig. 4.3 の熱測定で示したピーク a(290 K)とピーク b(293 K)の間、ピーク b と融解(298.5 K)のピークの間で 280 cm^{-1} , $320\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ 及び 410 cm^{-1} 付近でのラマンスペクトルが異なっている。 280 cm^{-1} 付近では結晶状態から液体状態に変化するに伴って鋭いピークになり、かつ低波数側にシフトしている。 330 cm^{-1} 付近では結晶状態から 290 K から 291 K の間でスペクトル形状が変化し、液体状態で結晶状態に近いスペクトル形状に戻っていることが観測された。 350 cm^{-1} 付近では結晶状態から 290 – 291 K の温度範囲でブロード化しつつ低波数側にシフトし、液体状態とは全く異なったスペクトルが観測された。 $[\text{NTf}_2]^-$ の指紋領域とされている $260\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ と $380\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ で観測されたものであり^{1,2,3}、このスペクトルの帰属の為に $[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ の場合と同様に Gaussian 09⁴ を使って量子化学計算をおこなった。

4.3 量子化学計算

$[\text{C}_1\text{mim}]\text{FSA}$ の場合と同様に Gaussian 09⁴ を用いて気相状態における安定構造からラマンスペクトルをシュミレーションした結果を示す。

計算は、第 3 章で述べた通り DFT(Density Functional Theory)により B3LYP を使い、基底関数は 6-311+G(d, p)を用いて計算した。 Holbrey らが報告⁵ しているように $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ の結晶状態では $[\text{NTf}_2]^-$ は“Cisoid”のコンフォメーションを取っている。 $[\text{NTf}_2]^-$ の“Cisoid”の構造最適化を行った後、ラマンスペクトルのシュミレーションを行った。(Fig. 4.7) “Transoid”での計算も“Cisoid”の場合と同様に構造最適化後ラマンスペクトルの計算をおこなった。(Fig. 4.8)

尚、 $[\text{NTf}_2]^-$ の指紋領域の $260\text{--}360\text{ cm}^{-1}$ と $380\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ を含む範囲を拡大して示す。

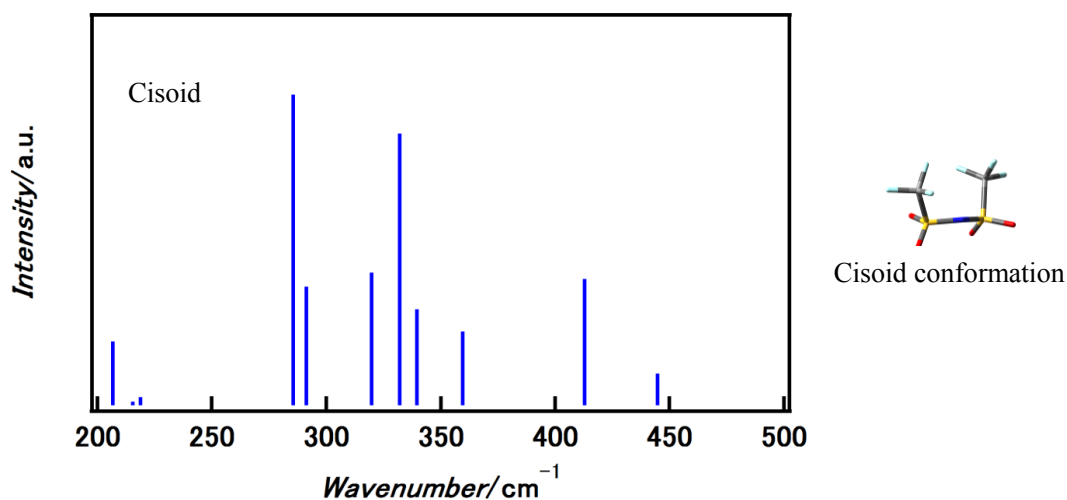


Fig. 4.7 Raman active bands calculated with DFT for “Cisoid” conformation of [NTf₂]⁻

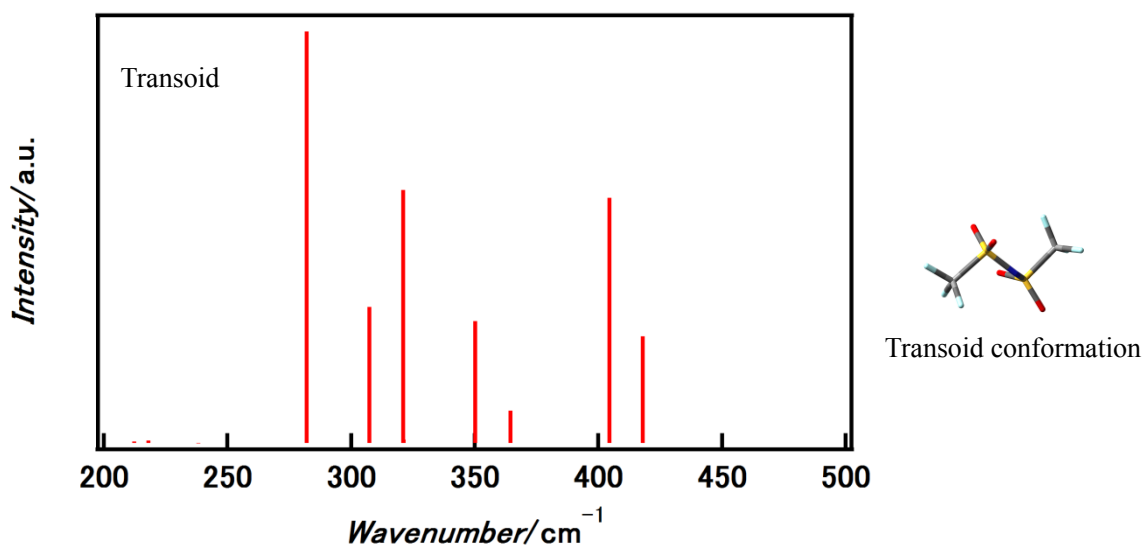


Fig. 4.8 Raman active bands calculated with DFT for “Transoid” conformation of [NTf₂]⁻

先に実験で求めたラマンスペクトルに計算で求めたスペクトルの帰属をおこなう為これらのグラフを重ねて見る。(Fig.4.9)

幾つかの特徴的なスペクトルが、[NTf₂]⁻の液体状態と結晶状態の間で観測されている。最初に 280cm⁻¹付近のピークは、結晶状態からピーク a およびピーク b の温度を経て融解後の液体状態に至るまでにブロードであったピークが、低波数側にシフトしながらシャープに変化している。量子化学

計算で求めた結果と比較してみると“Cisoid”で 280cm^{-1} 付近に見られる 2 本のピークが、温度上昇に伴い“Transoid”の 1 本のピークで表されるシャープなピークに変化していることと一致している。次に $300\text{--}350\text{cm}^{-1}$ の間で観測された複数のピークが、温度の上昇に伴い変化していることが認められる。

350cm^{-1} 付近のピークは、温度上昇に伴いブロードに変化しながら低波数にシフトしており“Transoid”形での量子化学計算の結果から温度上昇に伴いそのコンフォメーションが“Cisoid”から“Transoid”に変化していることを表している。最後に $400\text{--}430\text{cm}^{-1}$ 付近のスペクトルを見るとピーク位置は大きくは変わらないが、ブロードに変化している。量子化学計算の結果と良く一致していると思われる。

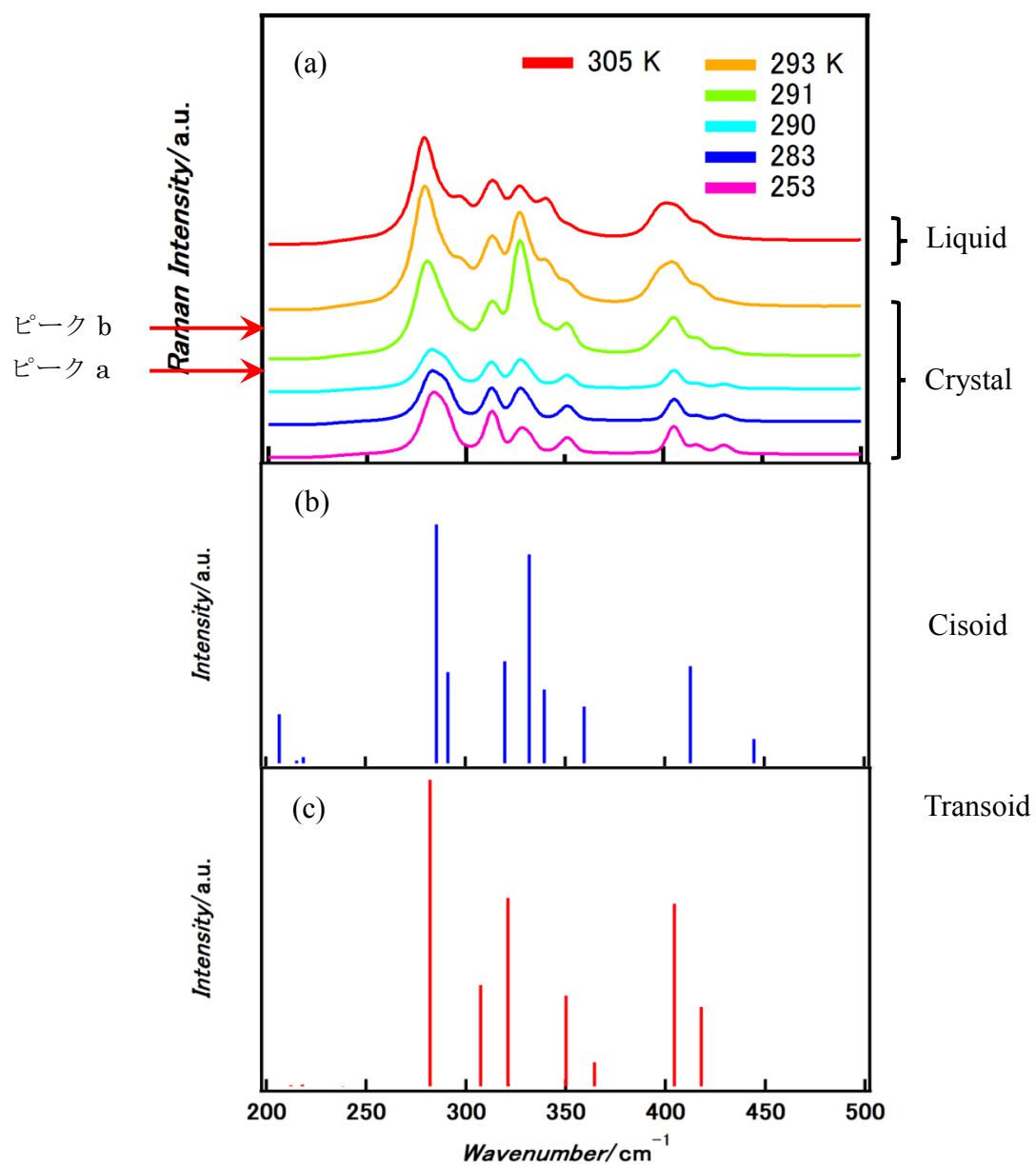


Fig. 4.9 (a) Observed Raman spectra for the different phases, (b) – (c) Raman active bands calculated with DFT for “Cisoid” and “Transoid” of $[\text{NTf}_2]^-$

4.4 NMRによる緩和時間 T_1 , T_2 測定

[C₁mim]FSAと同様にNMRによる[C₁mim]NTf₂の¹Hと¹⁹Fの縦緩和時間(T_1)と横緩和時間(T_2)の温度掃引実験をおこなった。¹H即ちカチオンと¹⁹F即ちアニオンの測定温度範囲における分子の平均化されたダイナミクスを観察することになる。結果をFig.4.10~4.12に示す。

[C₁mim]NTf₂の¹Hの T_1 , T_2 の測定結果では、降温過程で283 Kで結晶化し、結晶化後は T_1 , T_2 は不連続に変化している。昇温過程で303 Kで融解していることが観測された。熱測定で観測された結晶化点の温度と一致し、又融点とも比較的良い一致を示している。熱測定で観測された290 Kと293 K付近の吸熱ピークに対応した T_1 , T_2 の変化は¹HのNMRでは観測されなかった。

アニオンのダイナミクスを観測するために¹⁹F- T_1 , T_2 を測定した。その結果をFig. 4.11に示す。[C₁mim]FSAでは¹Hと¹⁹Fの T_1 , T_2 が重なっておりカチオンとアニオンが対をなして動いていたが、[C₁mim]NTf₂では¹H- T_1 , ¹⁹F- T_1 で結晶化後の T_1 の極小点の温度が異なっている。¹H- T_1 の極小値は213 Kに対して¹⁹F- T_1 の極小値は250 K前後の広い範囲で特定できない。結晶化においてはカチオンとアニオンは、同時に位置が固定されるが、アニオンのS-CF₃の軸回転はかなりの速度で維持されている。そのため、アニオン全体の相関時間は、次式で表されるようにS-N軸を中心にした回転運動とCF₃の回転運動の相関時間の逆数の和になるため、明確な極小点が観測されず、広い温度範囲に分布するように観測されると考えられる。

$$\frac{1}{\tau_c} = \frac{1}{\tau_{c\ S-N}} + \frac{1}{\tau_{c\ CF_3}}$$

τ_c : アニオン全体の相関時間、 $\tau_{c\ S-N}$: S-N軸を中心にした回転運動の相関時間、 $\tau_{c\ CF_3}$: CF₃の回転運動の相関時間

このことは、結晶化後もF原子が固定されずアニオンがCF₃の回転運動も含めて動いており、[FSA]とはダイナミクスが異なることを示している。

融点、結晶化点は¹Hと¹⁹Fで一致しておりカチオンとアニオンが対をなして動いていることを示しているが、カチオンとアニオンの結晶状態での

ダイナミクスに明らかに差がある。

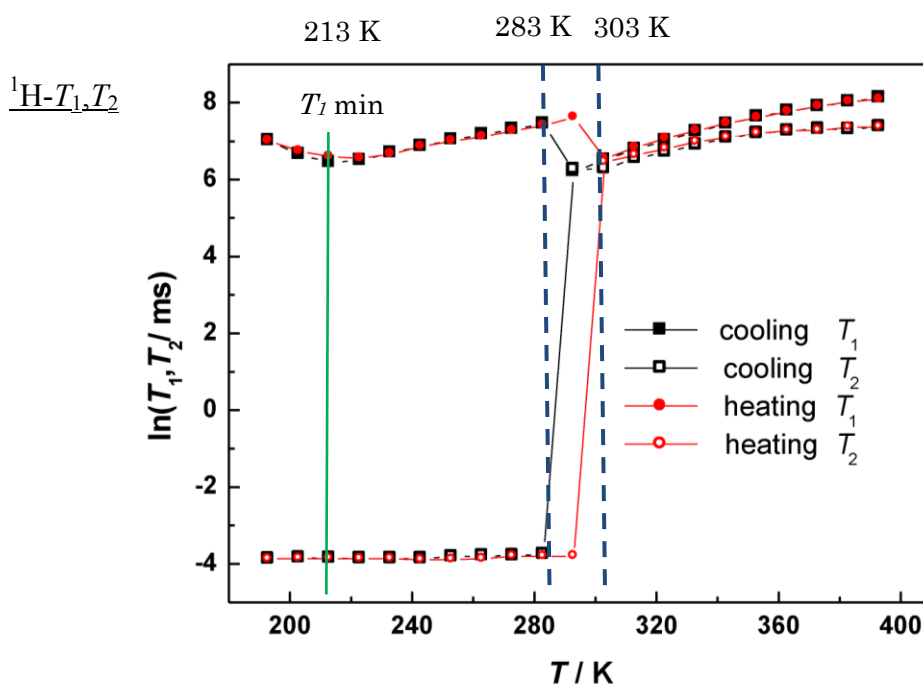


Fig. 4.10 $^1\text{H}-T_1$ and T_2 values of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ measured as function of temperature in the temperature range from 190 to 395 K during cooling and heating processes.

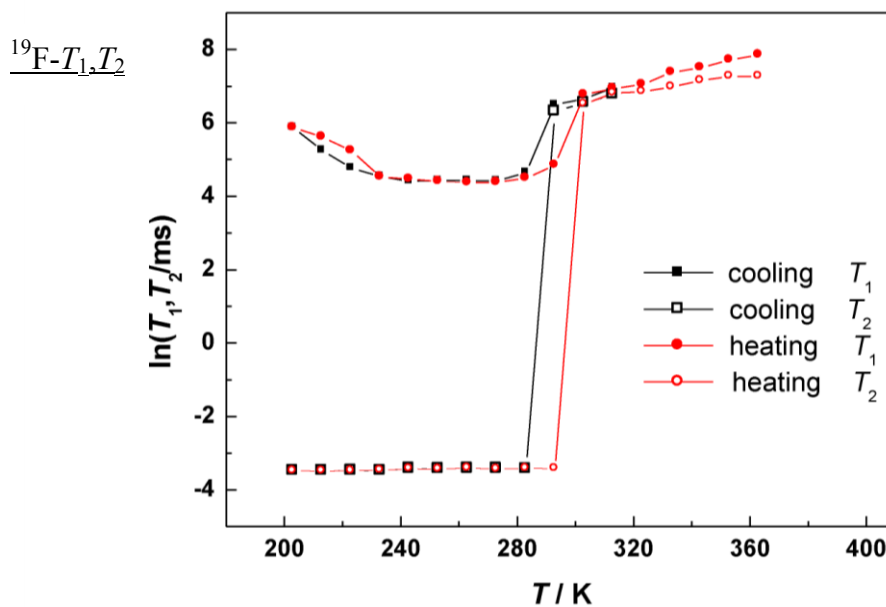


Fig. 4.11 $^{19}\text{F}-T_1$ and T_2 values of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ measured as function of temperature in the temperature range from 200 to 370 K during cooling and heating processes.

$^1\text{H}-T_1, T_2, ^{19}\text{F}-T_1, T_2$ 重ね表示

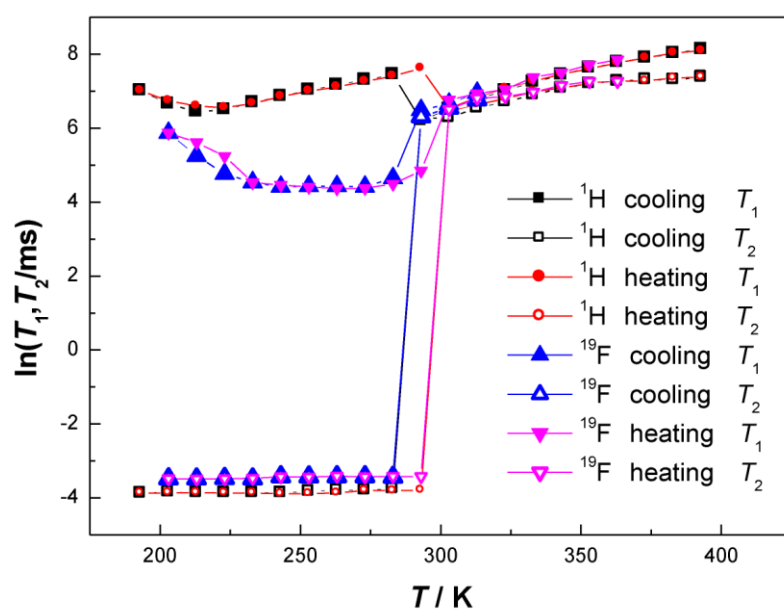


Fig. 4.12 Plot of T_1 and T_2 values of ^1H and ^{19}F for $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ measured as function of temperature.

参考文献

- 1) K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12829.
- 2) K. Fujii, T. Fujimori, T. Takamuku, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8179.
- 3) J. Lassegues, J. Grondin, R. Holomb, P. Johansson, *J. Raman Spectrosc.* **2007**, *38*, 551.
- 4) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, A. F. J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 2010.
- 5) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.

第 5 章 Amide-based anion のコンフォメーションと相挙動

5.1 [C₁mim]FSA と[C₁mim]NTf₂ の相挙動と電荷分布

本研究で対象とした両試料の熱量トレースの共通点としては、Fig.2.1 と Fig.2.2 に示した通り降温過程で結晶化し、鋭い発熱のピークを示すことが上げられる。側鎖にブチル基のようなアルキル基を持つイミダゾリウム系のイオン液体では降温過程では結晶化せず昇温過程で結晶化する化合物が報告されている^{1,2}。[C₁mim]FSA と[C₁mim]NTf₂ では通常の液体の結晶化、融解挙動と同様に降温過程で発熱ピークを示し、昇温過程で吸熱ピークを示すトレースが観測された。イオン液体の特徴の一つである過冷却の温度範囲は、[C₁mim]FSA, [C₁mim]NTf₂ でそれぞれ 27 K, 14 K である。

イオン液体は、一般に電荷の存在する極性部位とアルキル基のような非極性部位から構成されている。イオン液体の結晶ではイオン間のクーロン相互作用により極性部位がしっかりした骨格構造を形成し、非極性部位が自由空間を埋める様に働く。カチオンのイミダゾリウム環の側鎖に多様なコンフォメーションを取ることに出来るブチル基のようなアルキル基を持つイオン液体では、このアルキル基の運動性の影響で過冷却範囲が大きく、異なるアルキル基のコンフォメーションが共存することにより、それぞれのコンフォメーションに対応した局所的な構造を形成すると考えられている。²そのような側鎖を持つイミダゾリウム系のイオン液体では、アルキル基のコンフォメーションが揃って初めて結晶化するようなユニークな相挙動を示す。³本研究で取り上げたイミダゾリウム環の側鎖のアルキル基がメチル基の場合には、カチオンはコンフォメーションの自由度は無く、メチル基の回転運動のみが可能である。

本研究で取り上げた[C₁mim]FSA と[C₁mim]NTf₂ ではアニオンのみにコンフォメーションの自由度があり、それぞれ 2 つの安定な回転異性体として“Cisoid”と“Transoid”があることが知られている。^{4,5}イオン液体のカチオンとアニオン間の強いクーロン相互作用により密にパッキングした状態にあり、イオンの立体配座を変える為の自由空間は小さくなっている。アニオンが結晶状態と液体状態でどのようなコンフォメーションを取るかを把握するためにはカチオンとアニオンの電荷の分布状態を知る必要がある。

[C₁mim]FSA、[C₁mim]NTf₂ともにアニオンの骨格の SO₂-N-SO₂ にチャージが局在化していることが知られている。⁶ 実際に量子化学計算により [FSA]⁻ と [NTf₂]⁻ のアニオンのコンフォメーションの違いによる電荷の分布状態を B3LYP/6-311+G(d, p)により求めてみると Fig 5.1, 5.2 のように示される。

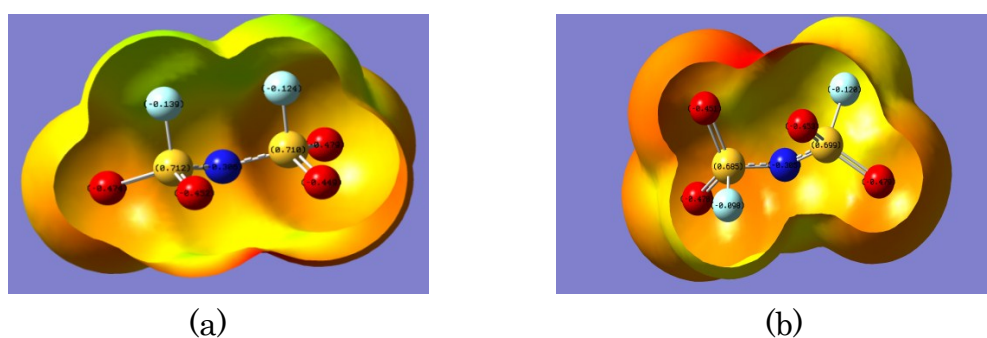


Fig. 5.1 Electric charge distribution of [FSA]⁻, (a) Cisoid, (b) Transoid.

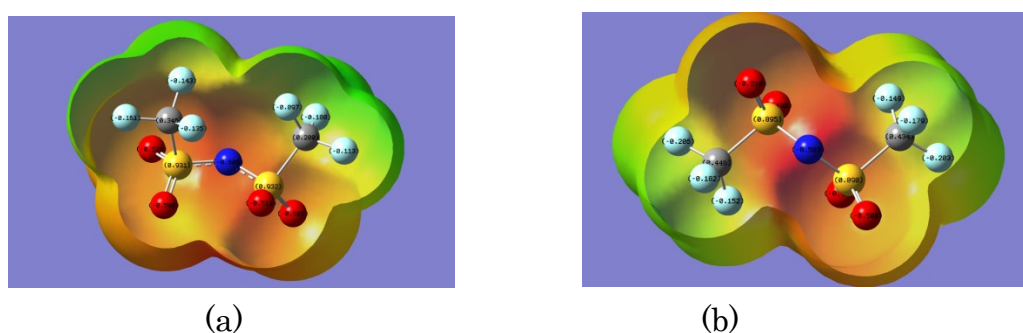
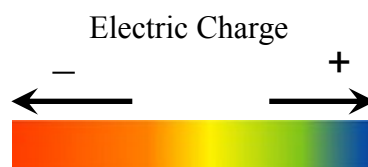


Fig. 5.2 Electric charge distribution of [NTf₂]⁻, (a) Cisoid (b) Transoid

ここで示した電荷分布の色の表記は次の通りである。



それぞれのアニオンの原子の電荷を次の Table 6 に示す。

Table 6 Electric charge for each atom on Cisoid and Transoid of $[\text{FSA}]^-$ and $[\text{NTf}_2]^-$

		Cisoid			Transoid		
$[\text{FSA}]^-$	N	-0.306			-0.305		
	S	0.712	0.710		0.699	0.685	
	O	-0.474	-0.449		-0.478	-0.451	
	F	-0.124	-0.139		-0.098	-0.120	
$[\text{NTf}_2]^-$	N	-0.605			-0.583		
	S	0.932	0.931		0.895	0.890	
	O	-0.502	-0.526		-0.510	-0.498	
	F	-0.143	-0.161	-0.135	-0.206	-0.182	-0.152
		-0.097	-0.108	-0.113	-0.149	-0.179	-0.203

$[\text{FSA}]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ 共に N, O 原子に負電荷が局在化しており、F 原子、 CF_3 グループには負電荷はわずかであり、クーロン力が余り作用していない状態にあることがわかる。

一方、カチオン $[\text{C}_1\text{mim}]^+$ の電荷分布を量子化学計算により見てみると Fig.5.3 に示すように強弱は存在するが全ての H 原子がプラスの電荷を持っている。Table 7 に電荷の値を示したが、特に 2 位と 4, 5 位の H 原子にプラスの電荷が集中していることがわかる。

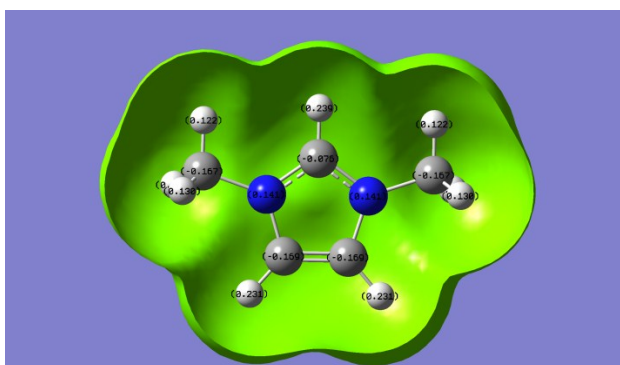


Fig. 5.3 Electric charge distribution of $[\text{C}_1\text{mim}]^+$

Table 7 Electric charge for each atoms of $[C_1mim]^+$.

N	0.141		
C1, 3	-0.167		
C2	-0.076		
C4, 5	-0.169		
H2	0.239		
H4, 5	0.231		
H1, 3	0.122	0.130	0.130

電荷分布の計算結果より本研究で対象とした $[C_1mim]FSA$ と $[C_1mim]NTf_2$ ではカチオンの 2,4,5 位の H が+電荷を持ちとアニオンの O 原子の-電荷の間で非常に強いクーロン力によりしっかりした構造を形成することが明らかである。結晶状態ではアニオンが“Cisoid”のコンフォメーションをとり、液体状態では、エネルギー的に有利なコンフォメーションを取る為にアニオンの O 原子間の距離をカチオンの 2,4,5 位の H と最もクーロン力が働くように Cisoid と Transoid のコンフォメーションを取ると考えられる。以上のことから $[C_1mim]FSA$ と $[C_1mim]NTf_2$ では側鎖にアルキル基をもつイミダゾリウム系のイオン液体とは異なりアニオンのコンフォメーション変化に支配された相挙動を示すことが示唆される。即ちカチオン-アニオン間の相互作用によりアニオンが、固体、液体状態でどのような安定構造を取るのかということが鍵となる。

5.2 $[C_1mim]FSA$ と $[C_1mim]NTf_2$ の相挙動とアニオンのコンフォメーション

$[C_1mim]FSA$ では第 2 章で示した通り結晶状態におけるアニオンのコンフォメーションは、単結晶 X 線構造解析により“Cisoid”であることが明らかになった。又、第 3 章で熱・ラマン同時測定装置を使って結晶化、融解のピークの前後でのラマンスペクトルの測定結果より明らかに $[FSA]^-$ の指紋領域でのピークに違いが観測され、結晶構造から得られた $[FSA]^-$ の構造

データを使って量子化学計算をおこないピークをアサインすると良い一致が見られた。 $[C_{1mim}]FSA$ は、結晶状態でアニオンが“Cisoid”のコンフォメーションを取っていることは既に述べた。このコンフォメーションが、ポテンシャルエネルギーの観点から有利な状態にあるのか量子化学計算による検証を試みた。

Fig. 5.4 に示すように $[FSA]^-$ の両 F 原子が常に“Cisoid”に位置するように F-S-S-F (Fig. 5.3 の 1-2-4-5) の Torsion angle を 0° に固定してポテンシャルエネルギーを描いて見ると Fig. 5.5 に示すようになる。結晶構造で得られた F-S-N-S (Fig. 5.3 の 1-2-3-4) の Torsion angle が $\pm 74.1^\circ$ の“Cisoid”は必ずしも最安定なエネルギー状態にあるのではないことがわかる。

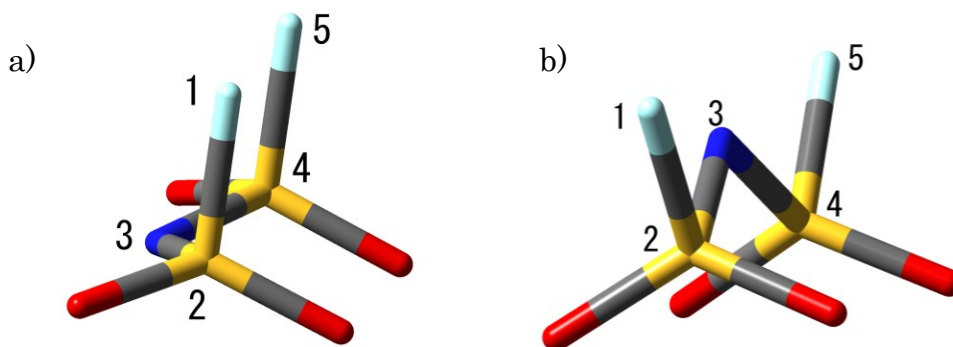


Fig. 5.4 Cisoid conformations of $[FSA]^-$ by changing the torsion angle F-S-N-S at a) 74° and b) 180° with the fixed torsion angle F-S-S-F 0° . Grey = carbon, blue = nitrogen, light blue = fluorine, yellow = sulfur, red = oxygen.

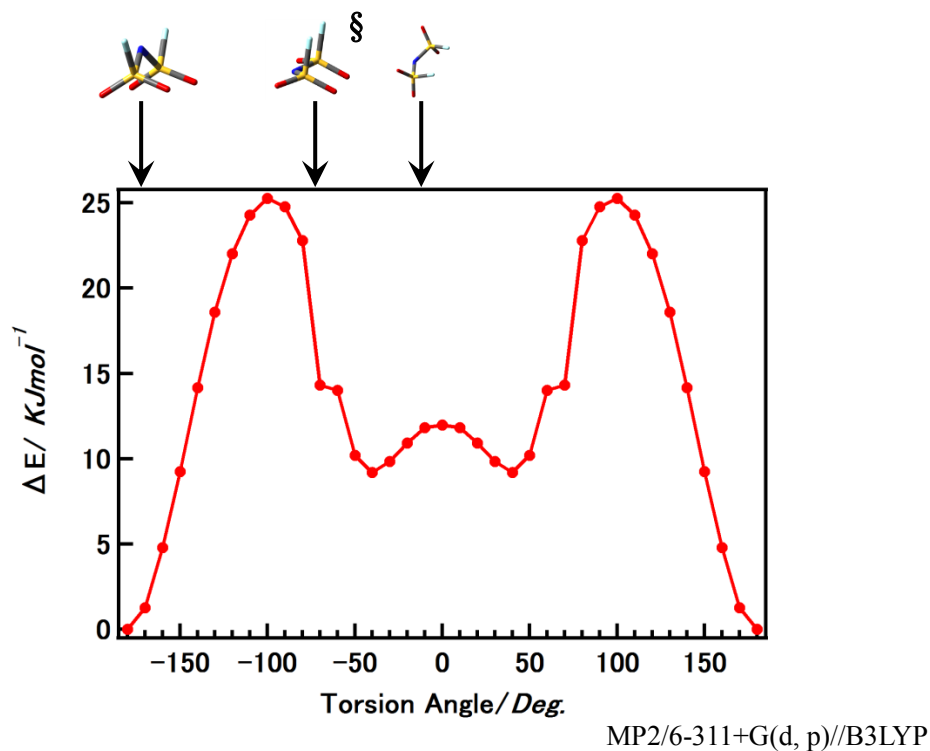


Fig. 5.5 Potential energy of $[FSA]^-$ as a function of the F-S-N-S with the fixed torsion angle of F-S-S-F at 0° . § reveals “Cisoid” conformation.

$[C_1mim]NTf_2$ の結晶構造については、既に Holbrey らが報告⁷している。 $[NTf_2]^-$ は、C-S-N-S の Torsion angle が、それぞれ 117.29° と -84.01° の“Cisoid”であることが明らかになっている。 $[NTf_2]^-$ は、 $[FSA]^-$ のように N 原子を中心にした対称な“Cisoid”形では無く Fig. 5.6 に示す通り CF_3 グループが S-N-S 面に対して互いにねじれており、非対称に位置している。

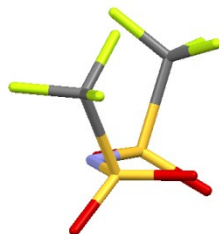


Fig. 5.6 Conformational structure of $[NTf_2]^-$ anion in the crystal $[C_1mim]NTf_2$

第2章で示した[[C₁mim]FSA (Fig. 2.4) と[C₁mim]NTf₂(Fig. 2.5)のそれぞれの結晶構造を比較するとアニオンのコンフォメーションの違いに起因するカチオン-アニオン間の相互作用の状態が異なっている結果、両者の物性に違いがあることが明らかになった。[NTf₂]⁻では、Fig.5.6に示す通り CF₃グループが立体障害の為に[FSA]⁻のような符号は異なるが同一の C-S-N-S の Torsion angle になるような Cisoid に位置することが出来ない。

[NTf₂]⁻のコンフォメーションのポテンシャルエネルギーについては、藤井健太ら⁸が求めており、コンフォメーション間のエネルギー差は 35 KJ mol⁻¹ と[FSA]⁻のエネルギー差 25 KJmol⁻¹ に比較しやや大きい。

5.3 Amide-based anion の相挙動の特徴

フッ素原子を含むアミド構造を持つアニオンとカチオンにコンフォメーションの自由度の無い 1,3-Dimethylimidazolium の組み合わせでは相挙動においてアニオンのコンフォメーション変化が影響することは当初から予想されたことである。アニオンのコンフォメーション変化は、カチオン-アニオン間の相互作用の中でも特にイミダゾリウム環のどの位置のプロトンとアニオンの O 原子が水素結合を形成するかにより決定される。

[C₁mim]FSA と[C₁mim]NTf₂のカチオンとアニオンの体積を Gaussian 09⁹により算出した。

Gaussian のよる体積の計算にはばらつきがあることが知られており、それぞれ 5 回の計算をおこないその平均値を体積として求めた。ここで体積は、0.001electrons/Bohr³の密度で表される境界の内側と定義される。1 Bohr = 0.52917721Å である。結果を Table 8 に示す。

Table 8 Volume of [C₁mim]⁺, [FSA]⁻ and [NTf₂]⁻ calculated by Gaussian 09⁹

	Cisoid(Å ³)	Transoid(Å ³)	Average(Å ³)
[FSA] ⁻	123	141	132
[NTf ₂] ⁻	205	187	196
[C ₁ mim] ⁺	134		134

MP2//B3LYP/6-311+G(3d, 3p)

$[C_1mim]^+$ が 134\AA^3 に対して $[FSA]^-$ が “Cisoid” と “Transoid” の平均値で 132\AA^3 でカチオンとアニオンのサイズがほぼ等しく、 $[NTf_2]^-$ では同じく “Cisoid” と “Transoid” の平均値で 196\AA^3 とアニオンの体積がカチオンに対して 1.5 倍と大きくなっている。これらの値は、Johansson が算出したそれぞれの自由体積の 147\AA^3 と 184\AA^3 に比較しやや異なる値を示した。¹⁰

Johansson は基底関数に小さな 6-31G(d)を使ったことがその差異の原因であると考えられる。 $[C_1mim]^+$ と $[FSA]^-$ の体積が、非常に近いことが計算により確認できた。

結晶構造におけるカチオン、アニオン間の水素結合の状態および電荷分布で求めたカチオン、アニオン間のクーロン力の状態からも予測できるが、それぞれの運動性が固体、液体それぞれの状態においても制約を受けることを意味している。事実 $[C_1mim]FSA$ の相挙動においては NMR の緩和時間測定で観測されたように、非常に硬い結晶が形成され、カチオンのダイナミクスを示す 1H とアニオンのダイナミクスを示す ^{19}F が殆ど同じ運動性を示しており、カチオンとアニオンが液体状態においても結晶状態においてもペアで動いていることがわかっている。

一方 $[C_1mim]NTf_2$ では $[C_1mim]^+$ と $[NTf_2]^-$ の体積比は、カチオン 1 に対してアニオン 1.5 と差があり $[NTf_2]^-$ の CF_3 グループが回転運動を含め比較的自由に運動できる空間が存在することを意味している。 Fig. 4.11 の $[C_1mim]NTf_2$ の NMR の緩和時間測定で観測された通り、結晶化後の $^{19}F-T_1$ の挙動が極小点を示さずに固体状態においても運動が継続していることがその証拠であると考えられる。

参考文献

- 1) T. Endo, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 7543.
- 2) R.W. Berg, *Monat. Chem.* **2007**, 138, 1045.
- 3) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 407.
- 4) J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu, A. A. H. Padua, Y. Umebayashi, S. Fukuda, K. Fujii, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 9449.
- 5) L. Xue, C. W. Padgett, D. D. DesMarteau, W. T. Pennington, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 1535.
- 6) W. A. Henderson, P. C. Trulove, H. C. DeLong, V. G. Young Jr., *ECS Trans.* **2007**, 3, 83.
- 7) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267.
- 8) K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 12829.
- 9) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, A. F. J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 2010.
- 10) P. Johansson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1493

第6章 まとめ

カチオンにコンフォメーションの自由度を持たない

1,3-dimethylimidazolium、アニオンに複数の立体配座をもちフッ素原子を含む amide-based anion で構成されるイオン液体のコンフォメーションと相挙動について解明することを目的として本研究をおこなった。相挙動を解明するにあたり非常に重要な基本情報となる 1,3-dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide : [C₁mim]FSA の結晶構造を明らかにした。

[C₁mim]FSA が、側鎖のアルキル鎖長の異なる同じイミダゾリウムタイプのカチオンを有するイオン液体と比較し、粘度が低いにも関わらず高い融点を示した。カチオン-アニオン間の水素結合の形成により、アニオンが“Cisoid”のコンフォメーションを採り、1つのカチオンに対して2つのアニオンが面内で水素結合を形成し、更に同じカチオンのイミダゾリウム環の1,3位のメチル基のプロトンと面外で水素結合を形成し非常に対称性の高い結晶構造を形成していることを明らかにした。この水素結合により、カチオン-アニオンが波状の鎖状構造を形成し、その鎖が積み重なった構造を形成している。この構造効果が高い融点の原因である。一方

1,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: [C₁mim]NTf₂ も同様にカチオン-アニオン間の水素結合を形成するが、アニオンの CF₃ グループが[C₁mim]FSA の F 原子に比較し嵩高であることから、[FSA]⁻ほどの高い対称性のコンフォメーションを採ることが出来ず、1つのカチオンに対する面内のアニオンの配位数が異なっている。

相挙動は、本研究で試料とした2つの amide-based anion とともに降温過程で鋭い結晶化の発熱ピークを示し、昇温過程で融解の吸熱ピークを示す同じような挙動を示した。それぞれ昇温過程で融解前に吸熱ピークを観測したが、粉末 X 線結晶構造解析から融解の前段階で部分的に残っている構造が、変化していることが示唆された。詳細な構造決定は今後の研究の課題である。同時に測定したラマンスペクトルでは[C₁mim]FSA, [C₁mim]NTf₂ 共にアニオンの安定構造とされている“Cisoid”と“Transoid”由来のピークが、固体状態と液体状態で確認され、固体状態ではアニオンは“Cisoid”のコンフォメーションをとり、液体状態では“Cisoid”と“Transoid”の両者が混合した状態であることがわかった。量子化学計算を用いてこれらのスペクトルの

帰属を行った結果、固体状態と液体状態におけるアニオンのコンフォメーションが確認できた。NMR の測定からは[C₁mim]FSA は固体状態ではアニオンとカチオンが対になって非常に硬い結晶を形成していることが明らかになった。液体状態においても固体状態と同様にカチオン-アニオンが対をなして動いていると考えられる。[C₁mim]NTf₂ では固体状態ではカチオン-アニオンがペアになって動いているものの縦緩和時間 ¹⁹F-T₁ の結果よりカチオンの動きが停止した後もアニオンには CF₃ の回転運動を含めた運動性が残っている状態にあることが明らかになった。

[C₁mim]FSA, [C₁mim]NTf₂ のカチオンとアニオンの電荷分布状況からカチオンの[C₁mim]⁺では2位のHと4,5位のHに特に+電荷が局在化し、アニオンでは骨格構造である SO₂-N-SO₂ に-電荷が局在している。しかしながら[NTf₂]ではCF₃ グループの立体障害のために“Cisoid”の位置には対称性が高いコンフォメーションは採れない。したがって[C₁mim]FSA と [C₁mim]NTf₂ ではアニオンのコンフォメーションが同じ“Cisoid”ではあるが、カチオンに対して異なった配位をすることで安定構造になると考えられる。

以上のことから本研究で取り上げたカチオンに立体配座の自由度を持たない 1,3-dimethylimidazolium とアニオンに2つの安定な立体配座を持つことが知られているビススルフォニルアミドの組み合わせのイオン液体では、これまで多くの研究がされて来たカチオンのイミダゾリウム環の側鎖に複数のコンフォメーションを取ることのできるブチル基のようなアルキル基を持つイオン液体とは異なるメカニズムであることが明らかとなった。

今後、アミド系アニオンのコンフォメーションと相挙動との関連を更に掘り下げて行くためには、アミド系アニオンの骨格である SO₂-N-SO₂ が極性部位としてカチオンと相互作用をすることを前提に分子構造を考えておく必要がある。本研究で取り上げた F, CF₃ グループ以外に更に鎖長を長くした C₂F₅ (bis(pentafluoroethanesulfonyl)amid) 或いはより低融点のイオン液体を得る上では、非極性で複数のコンフォメーションを取ることのできる置換基をアニオンに導入することによりイオン液体におけるアニオンのコンフォメーションと物性の関係をより詳細に解明することが出来ると考える。

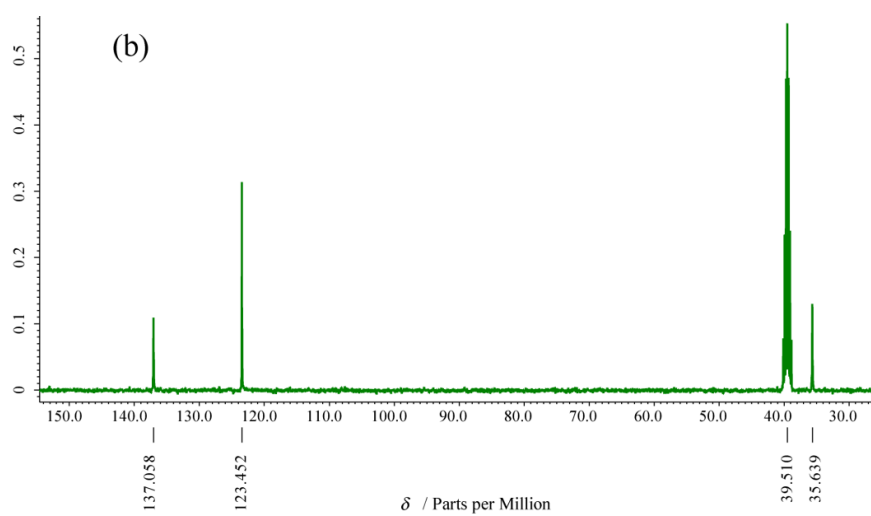
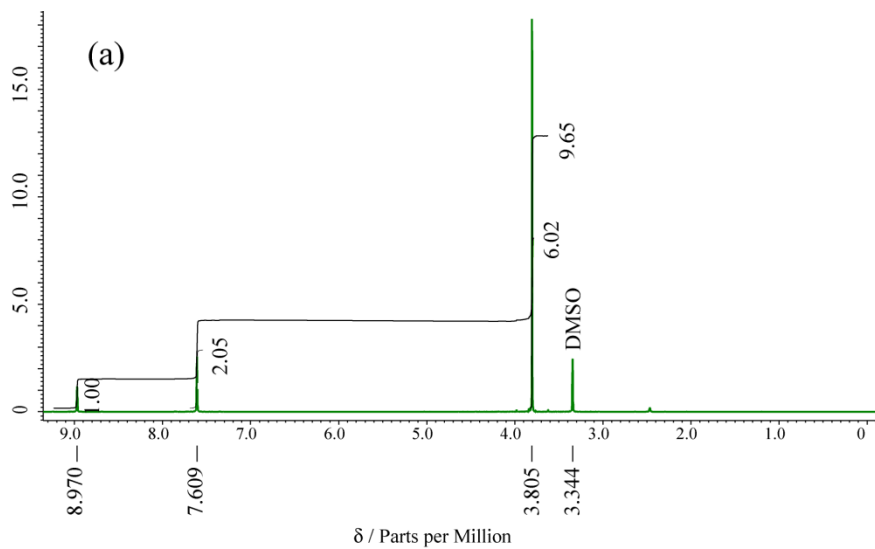
Supporting Information for

立体配座変化を伴うアミド系アニオンを含むイオン液体の相挙動

2014年1月

千葉大学大学院
融合科学研究科
ナノサイエンス専攻
藤井幸造

The chemical structure of [C₁mim]FSA was confirmed by ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR (JEOL JNM-ECX-400).



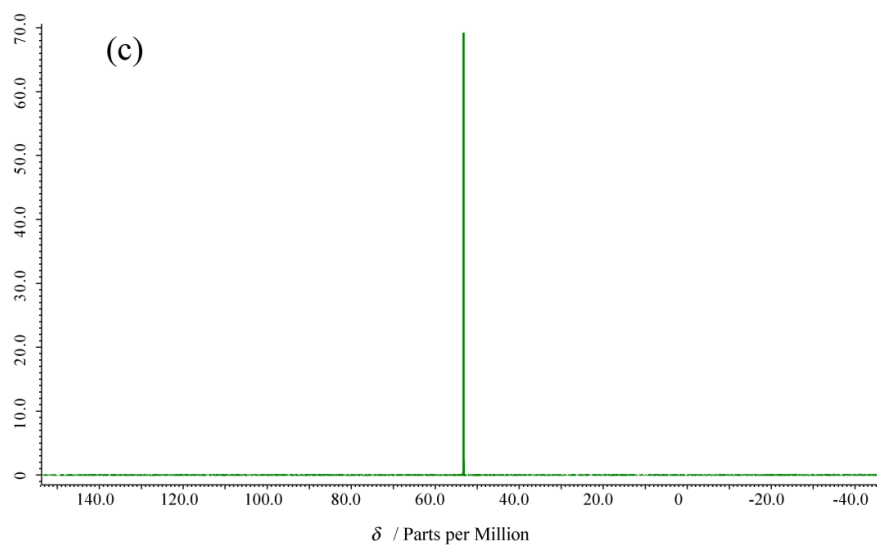
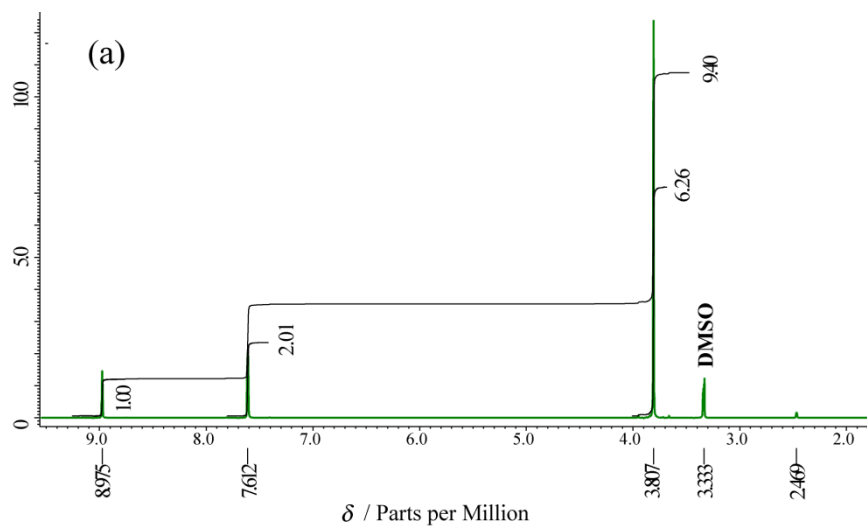


Figure S1 ¹H, ¹³C and ¹⁹F NMR spectra of [C₁mim]FSA

(a) ¹H NMR spectrum of [C₁mim]FSA (b) ¹³C NMR spectrum of [C₁mim]FSA

(c) ¹⁹F NMR spectrum of [C₁mim]FSA



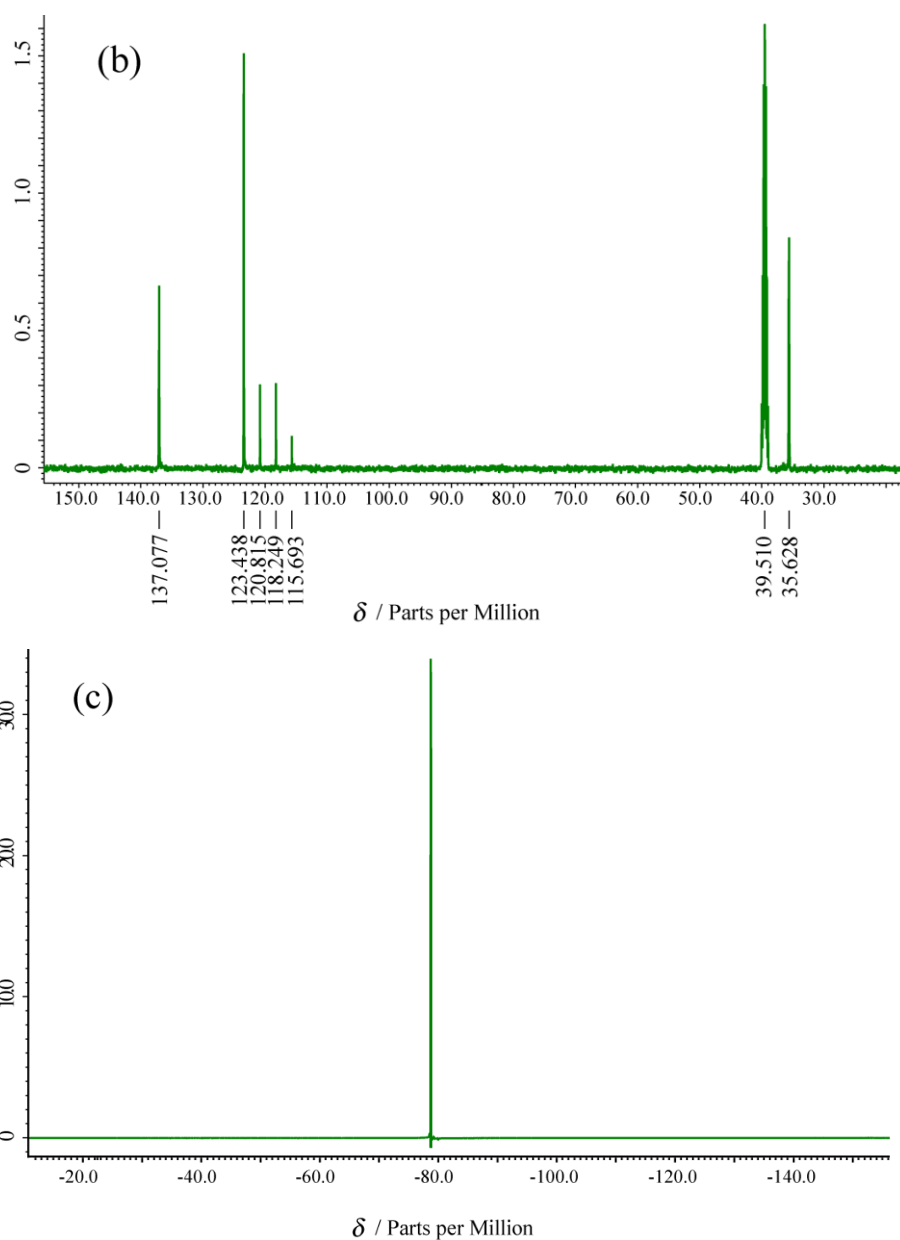


Figure S2 ^1H , ^{13}C and ^{19}F NMR spectra of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$
(a) ^1H NMR spectrum of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$ (b) ^{13}C NMR spectrum of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$
(c) ^{19}F NMR spectrum of $[\text{C}_1\text{mim}]\text{NTf}_2$

謝辞

本研究を遂行するにあたり、その機会を与えて頂き又本論文の作成に際してご指導を頂いた指導教官である西川恵子教授に深く感謝申し上げます。

研究開始当初、特に遠藤太佳嗣博士には各種装置の操作、試料の準備等でお世話になりました。結晶構造の解析及び論文投稿では向井知大博士の助力なくしては実現が困難であり、丁寧な指導と多くの助言を頂きました。

西川・森田研究室の森田剛助教には実験手法、装置の作成及び測定でアドバイスを頂きました。感謝申し上げます。

千葉大学教育学部の東崎健一教授には熱測定の装置の指導及び測定でお世話になりました。

千葉大学共用機器センターの今成司博士にはデータの提供に快く応じて頂き、又その解析について指導を頂きました。

関宏子特任准教授には最初の海外の学会参加・発表ではお世話になり、本論文完成まで激励を頂きました。

枡飛雄馬准教授には X 線結晶回折の測定に際して実験指導及び解析にご協力を頂き多くの示唆を頂きました。共用機器センターの皆様のご協力に感謝申し上げます。

横浜国立大学の万代俊彦博士には単結晶 X 線構造解析の測定でご協力を頂きました。感謝申し上げます。

研究室のメンバーの皆さんには日頃の研究活動において種々ご協力頂きありがとうございました。

発表論文目録

1. Crystal structure of 1,3-dimethylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide: unexpectedly high melting point arising from polydentate hydrogen bonding.
Kozo Fujii, Tomohiro Mukai, and Keiko Nishikawa,
Chemistry Letters, doi:10.1246/cl.130982, November 2013
2. Ultraslow Dynamics at Crystallization of a Room-Temperature Ionic Liquid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide.
Mamoru Imanari, Kozo Fujii, Takatsugu Endo, Hiroko Seki, Ken-ichi Tozaki, and Keiko Nishikawa
The Journal of Physical Chemistry B, **116**, 3991 – 3997 (2012)

参考論文

Determination of Missing Crystal Structures in the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Series: Implications on Structure-Property Relationships.
Takatsugu Endo, Hyuma Masu, Kozo Fujii, Takeshi Morita, Hiroko Seki, Sabyasachi Sen, and Keiko Nishikawa:
Crystal Growth & Design, **13**, 5383 – 5390, October (2013)