

PF6⁻を対アニオンとしたイミダゾリウム系イオン 液体の複雑な熱的相挙動とその分子レベルでの理解

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/45902

PF₆⁻を対アニオンとしたイミダゾリウム系イオン液体の複雑な熱的相挙動とその分子レベルでの理解

金沢大学理工研究域 遠藤太佳嗣
千葉大学大学院融合科学研究科 西川恵子

Takatsugu ENDO and Keiko NISHIKAWA: Understanding Thermal Phase Behaviors of PF₆⁻-Paired Imidazolium-Based Ionic Liquids at the Molecular Level

Here we review our recent works on thermal phase behaviors of ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates ([C_nmim]PF₆, n = 1 ~ 4). Their complex thermal phase behaviors observed in calorimetric measurements were investigated at the molecular level using combined techniques of Raman spectroscopy, quantum chemical calculations, X-ray analyses, and nuclear magnetic resonance spectroscopy. It was demonstrated that the conformational flexibility of the side chain in the cation played a key role for thermal phase behaviors of some ILs as represented by [C₄mim]PF₆, nevertheless, which was not always the case for others as evidenced in [C₁mim]PF₆ results.

1. 緒言

1.1 イオン液体とは

イオン液体とは、室温付近で液体状態の塩である。厳密な定義にはやや議論が残るが、一般的には、融点が 373 K 以下の塩という定義が受け入れられているようである。¹⁾ 電解質溶液とは異なり、100 % イオンのみからなる液体である。従来用いられてきている分子性液体とも異なり、液体として、さまざまな特徴を有している。例えば、(実験的には) 不揮発性・不燃性、熱的／化学的に安定、特異な溶解能などである。また、構成イオンの多くが有機イオンや錯イオンであることから、物性や機能をデザインしたイオン液体を作り出すこともできる。上の特徴から、電解質や化学反応場のみならず、イオン液体のさまざまな応用が展開されている。近年では、いくつかのイオン液体が、難溶性物質であるセルロースを高濃度で溶解させることが発見されてから、²⁾ バイオリファインリー分野からも熱い注目を集めている。

1.2 なぜ熱的相挙動か

筆者らのグループでは、イオン液体の熱的相挙動(融解、結晶化、ガラス転移、固相－固相転移など)に興味をもって、研究を進めてきた。これは、1つには、イオン液体の定義上、融点が最も重要な物性と言ってよいことと関連する。「なぜイオン液体の融点は低いのか」は、イオン液体における最も基本的な疑問である。大きなイオンサイズによるイオン間相互作用の低下や、フレキシブルかつ非対称なイオン構造によるエントロピーの増大が主要因であると、定性的には捉えられているが、いまだ完

全な理解へと到達していない。またもう1つは、イオン液体が興味深い熱的相挙動を示すことによる。例えば、融点よりも低温から徐々に融けだす前駆融解現象、長い過冷却液体領域をもち、容易にガラス化する性質、熱履歴現象を示し、複雑な固相－固相転移を有するなどである。これらの特異的な相変化の多くは、非常に遅い協奏的(カチオンとアニオンの複雑な相互作用に基づく)ダイナミクスに支配されている。

筆者らは、これらイオン液体に特徴的な(マクロな)熱的相挙動を理解するために、精密な熱測定を行うとともに、分子レベルからの理解も目指して、Raman 分光、量子化学計算、X線解析、固体／液体 NMR 分光を駆使して多角的に研究を進めてきた。本論文では、筆者らの成果の中から、1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphates ([C_nmim]PF₆, n = 1 ~ 4) について紹介する。[C_nmim]PF₆ 系のイオン液体は、比較的単純な構造を有し、頻繁に用いられるイオン液体群である。結論から述べれば、n = 2, 3 は、いわば一般的なイオン液体のシンプルな熱的相挙動を示す一方で、n = 1, 4 はアルキル鎖の長さの違いがあるだけであるにもかかわらず、n = 2, 3 とは大きく異なる挙動が見られた。

2. [C_nmim]PF₆ の熱的相挙動

図1には[C_nmim]PF₆の熱量測定の結果をまとめて示す。³⁾⁻⁵⁾なお、掃引速度は1.2 K/minであり、一般的な熱量測定よりも数倍遅い。掃引速度を遅くすることで、測定時間が長くなるのみならず、相変化ピークは小さくなり、また装置に高い熱安定性が要求されるが、一方で、ピー

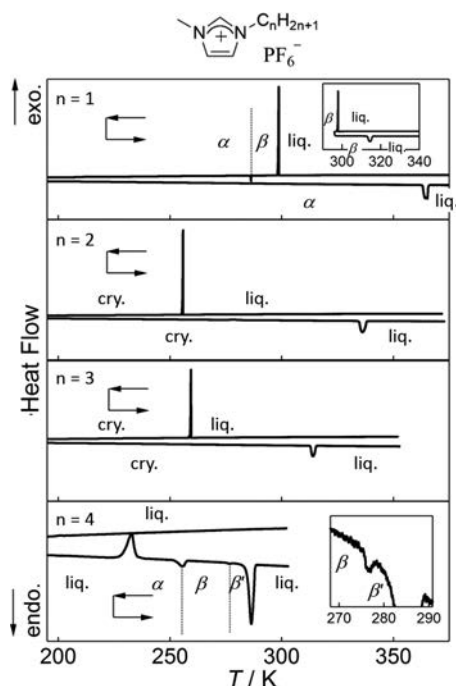


図1 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$ の熱量トレース. (Calorimetric traces of $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$.) 矢印は掃引の方向を示す. $[\text{C}_1\text{mim}]\text{PF}_6$ の差込図は $\beta \rightarrow \alpha$ に変化する前に、昇温に切り替えた結果. $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ の差込図は融点近傍の拡大図.

ク分離能が向上し、複雑な熱的相挙動をもつサンプルには効果的である。また、遅い相挙動を追うためには遅い掃引速度での実験が必須である。

これらのイオン液体はすべて、融点が373 K以下という、イオン液体の定義に収まっている。アルキル鎖が長くなるにつれて、融点は単調に減少している。これは、イオン液体では一般的な挙動であり、アルキル鎖の伸長による、イオン間相互作用の低下と液体状態でのエントロピーの増大が原因であると考えられる。なお、アルキル鎖をさらに長くしていくと、融点は一般的に上昇する傾向にある。⁶⁾ これは、アルキル鎖間のファンデルワールス力が顕著に表れてくるためである。結晶化挙動のほうは、融解よりもやや複雑であった。大枠的にはアルキル鎖が短いほうが結晶化温度が高く、直観とも一致するが、 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{PF}_6$ および $[\text{C}_3\text{mim}]\text{PF}_6$ ではやや逆転している。また、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ では、冷却過程では結晶化せず、一度ガラス化した後、温度を上げていく過程で結晶化している(冷結晶化)。

測定温度範囲内で、 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{C}_3\text{mim}]\text{PF}_6$ では融解、結晶化以外のピークは見られない。一方で、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ では、冷結晶化の後さらに温度を上げると、2つの吸熱ピークが観察された(観察されたそれぞれの結晶相を低温側から α 、 β 、 β' とする)。 α 相が得られたのち、温度をもう一度ガラス転移温度(約196 K)程度まで下げてから上げても、熱量トレースに変化はみられな

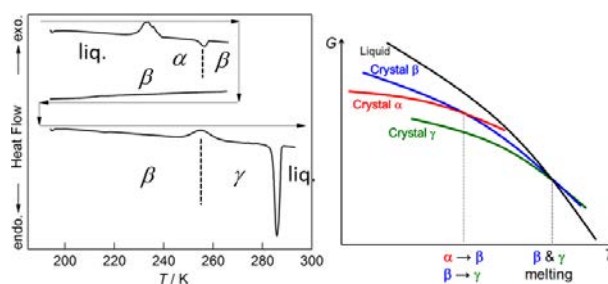


図2 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ の熱量トレース(左)と相変化ダイアグラム(右). (Calorimetric traces of $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ (left) and its schematic phase diagram.) 左図では、図1とは異なり、昇温過程で β 相を得た後、ガラス転移温度(約196 K)程度まで一度下げ、再び昇温した。

いが、 β 相の場合は、昇温過程で、幅広い発熱ピークが、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相変化とほぼ同じ温度に観察された(図2左)。これは、新しい結晶相(γ 相)の発現を意味している。熱量測定から得られた結果をまとめると、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ の相変化挙動は図2右のようになる(β' については表記していない)。 γ 相は、熱力学的に最も安定な相である。 α 相と β 相は、少なくとも低温領域では、 α 相のほうが安定と言える。 $\alpha \rightarrow \beta$ と $\beta \rightarrow \gamma$ の相変化はほぼ同じ温度領域で起き、また β 相と γ 相の融点もほぼ同じである。 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ は、最も代表的なイオン液体の1つであるため、熱的相挙動に関してこれまで多くの報告があったが、結晶相の数については2つ以上とは言われていたものの、統一した見解が得られていなかった。⁷⁾⁻¹⁰⁾ また、基本的な物性の1つである、融解エンタルピー(ΔH)は、 9 kJ mol^{-1} から 20 kJ mol^{-1} 程度と2倍以上の分散をもっていた。^{7),9)} 筆者らの結果から、これは、結晶相が4つ存在し、かつ、いくつかの相変化温度がきわめて近い位置にあるためであったと言える。また、相変化がきわめて遅いため、実験条件によっては、相変化に追従できていなかったことも大きな混乱を生んだ一因である。融解エンタルピーの大きな分散は、それぞれのグループが異なる多形結晶を観察していたためということが結論付けられた($\Delta H_\beta = 13.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta H_\gamma = 22.6 \text{ kJ mol}^{-1}$)。⁵⁾ これら $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$ の複雑な熱的相挙動の原因は、側鎖のブチル基に起因することも見出した(詳細は後述)。

一方で、 $[\text{C}_1\text{mim}]\text{PF}_6$ については、側鎖に柔軟な構造をもたないにもかかわらず、 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{PF}_6$ 、 $[\text{C}_3\text{mim}]\text{PF}_6$ には見られない結晶多形を示した(低温側から α 相、 β 相とする)。³⁾ β 相は準安定相であり、容易に α 相に変化する。ここで興味深いことは、これらの2つの結晶相の融点(T_m)が50 Kも異なっている点である($T_m^\alpha = 364 \text{ K}$, $T_m^\beta = 314 \text{ K}$)。多形結晶は当然異なる結晶構造を有するため、異なる融点をもつこと自体不思議なことではない。しかしながら、 $[\text{C}_1\text{mim}]\text{PF}_6$ という、対称的かつ硬い分子構造をもつイオン液体でありながら、50 Kという、

これまで知られているイミダゾリウム系イオン液体の結晶多形の融点差において、最も大きな値を示しているのは特筆すべき結果である。

以下では、これらのイオン液体の熱的相挙動の理解をより深めるため、それぞれの相に対する分子構造・ダイナミクスに関する知見を述べる。

3. [C_nmim]PF₆のイオン構造／ダイナミクス変化

3.1 [C₂mim]PF₆, [C₃mim]PF₆

[C₂mim]PF₆, [C₃mim]PF₆ともに、図1に示す測定範囲では、ただ1つの結晶構造を示している。[C₂mim]PF₆に関してはすでに単結晶X線構造解析が取られており、¹¹⁾ 筆者らのRamanスペクトルおよび量子化学計算から推測されたカチオン構造と一致した。⁴⁾ Ramanスペクトルから、[C₂mim]⁺の側鎖のエチル基は、イミダゾリウム環に対して垂直な、non-planar型をとり、¹²⁾ 液体状態になると、non-planar型とplanar型(イミダゾリウム環と同平面)とが共存していることがわかった。これは[C₂mim]⁺系の一般的な挙動である。

一方[C₃mim]PF₆の単結晶構造は、筆者らのグループによって最近明らかにされた。⁴⁾ 同じく、Raman分光および量子化学計算を用いることで、図1で観察された結晶相の構造と一致することを確認した。結晶中のカチオンの構造はgauche'型であり、液体状態では、異なるコンフォメーションのカチオンが共存していた。結晶中で見られたgauche'型は、[C₂mim]PF₆のnon-planar型と、[C₄mim]PF₆の最安定結晶相(γ)のカチオン構造であるgauche'-trans型を繋ぐ構造であった。

3.2 [C₄mim]PF₆

3.2.1 イオン構造

[C₄mim]PF₆は、α, β, β', γの4つの結晶相を示した。それぞれの結晶構造を明らかにするべく、[C₂mim]PF₆, [C₃mim]PF₆と同様、まずはRaman分光測定を行った。^{5), 13)} すると、α, β, γの3つの相のRamanスペクトルの形状はいくつかの振動数領域で顕著に異なった。量子化学計算の結果と併せて、この違いは、カチオンのブチル基のコンフォメーションの違いであることを突き止めた(図3)。α, β, γ相のカチオンコンフォメーションはそれぞれ、gauche-trans (GT), trans-trans (TT), gauche'-trans (G'T)であった。2003年に初めて、[C₄mim]Clにおいて、イオン液体の結晶多形が報告され、これが、ブチル基のコンフォメーションの違い(TT, GT)であることは知られていた。^{14), 15)} [C₄mim]PF₆は、気相中では、ほとんどエネルギー的に差がないG'Tも加えて、3つのコンフォメーションが1つのイオン液体中で発現する初めての系であり、イオン液体の熱的相挙動において、側鎖の柔軟性の重要性を決定的なものとした。なお、β'相は、β相とほとんど変わらないRamanスペクトルを示したため、やや乱

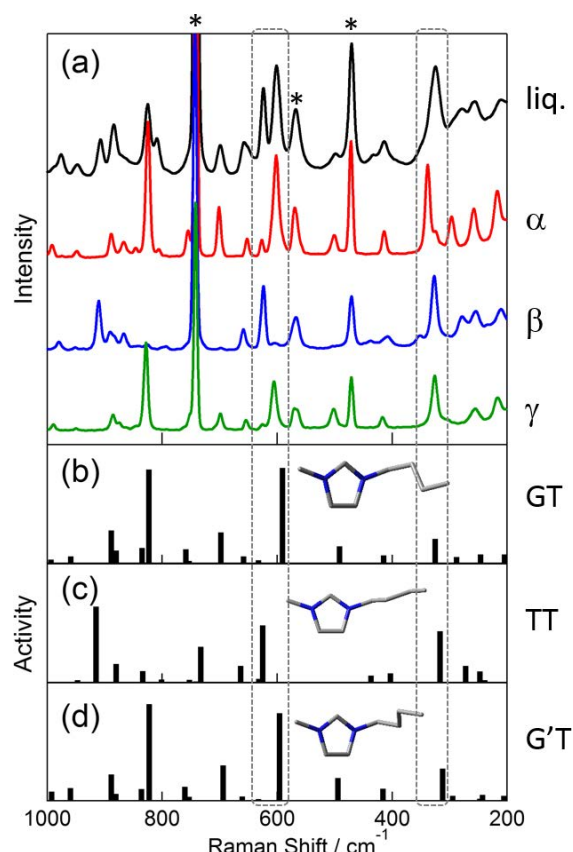


図3 [C₄mim]PF₆のRamanスペクトル。(Raman spectra of [C₄mim]PF₆.) (a) 実験, および (b)~(d) 量子化学計算より求められたもの。*印はPF₆⁻に起因するピーク。

れたβ相であると推測された。

[C₄mim]PF₆の結晶構造は、これまでγ相しか報告されていなかったため、⁸⁾ α相, β相に関しても、単結晶構造解析を進めていたが、2013年、Saouaneらによって先に報告されてしまった。¹⁶⁾ 彼らが明らかにしたα, βの結晶中でのイオン構造は、筆者らがRamanスペクトルおよび量子化学計算で明らかにした構造ときわめてよく一致していた。

3.2.2 イオンダイナミクス

[C₄mim]PF₆の多形結晶の構造の同定と並行して、筆者らはイオンダイナミクスについても研究を進めた。図1に示したような、[C₄mim]PF₆の複雑な熱的相挙動の因子は、熱力学の観点からは、イオン構造よりも、むしろ運動性のほうに現れてくると考えたからである。並進運動は、結晶中では存在しないため、筆者らはNMR分光の二次モーメント(M₂)解析および縦緩和時間(T₁)測定から、カチオン(¹H NMR)とアニオン(³¹P NMR)それぞれの、結晶状態での回転運動の運動性を評価した。^{17), 18)}

M₂とは分散であり、おおよそ、ピーク幅を意味するパラメーターである。結晶状態のシグナルのピーク幅を、理論値と比較することで、どのような運動モードが結晶中に残っているかを見積もることができる。図4は、

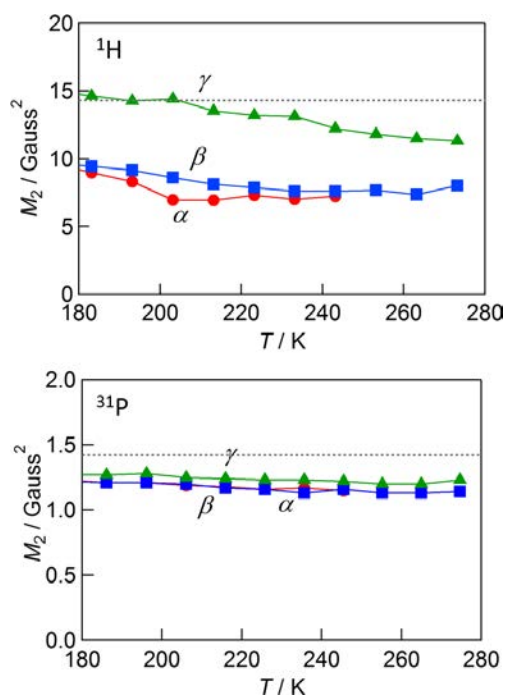


図4 [C₄mim]PF₆のNMR二次モーメント (M_2) の温度依存性. (Temperature dependence of NMR second moment of [C₄mim]PF₆.) (上) ¹H NMRの結果. 点線はカチオンの2つのメチル基が速い軸性回転している時の理論値. (下) ³¹P NMRの結果. 点線はアニオンが速い等方的な回転をしている時の理論値.

[C₄mim]PF₆の¹Hおよび³¹P NMRの M_2 の温度依存性の結果である. 図4上中の点線は, 理論式から求めた, カチオンの2つのメチル基が速い軸性回転をしていると仮定した時の M_2 の値である. この図から, ①すべての結晶状態で, 2つのメチル基は速い軸性回転をしている, ②加えて, ほかの運動モード, おそらくはブチル基のセグメント運動も存在しており, この運動性は温度とともに上昇する, ③セグメント運動の運動性の順位は $\gamma < \alpha \approx \beta$ である, ことがわかる. 一方, 図4下は, ³¹P NMRから求めた, アニオン側の M_2 の結果である. 仮にPF₆⁻が結晶中で運動していないと仮定すると, M_2 の値は53 Gauss²になり, 実験値とは大きく異なっている. 図の結果から, すべての結晶相でPF₆⁻は速い等方的な回転をしていることが明らかになった.

図5には, [C₄mim]PF₆の¹Hおよび³¹P T_1 から求めた, 相関時間 (τ_c) の結果を示す. T_1 から求めた相関時間は主に ns ~ ps の回転的な運動を反映している. ¹H T_1 からは2種類の運動が観察され, 速い運動はブチル基末端のCH₃の回転運動と帰属された. 遅い運動は, ブチル基のセグメント運動だと考えられるが, それぞれの結晶相で別の運動を見ている可能性もある. 一方で, アニオンの運動は, M_2 で見られたPF₆⁻の等方的な回転運動だと考えられる. また, 興味深いことに, イオン種にかかわらず, すべての運動モードで, γ が最も遅く, β 相が最も速

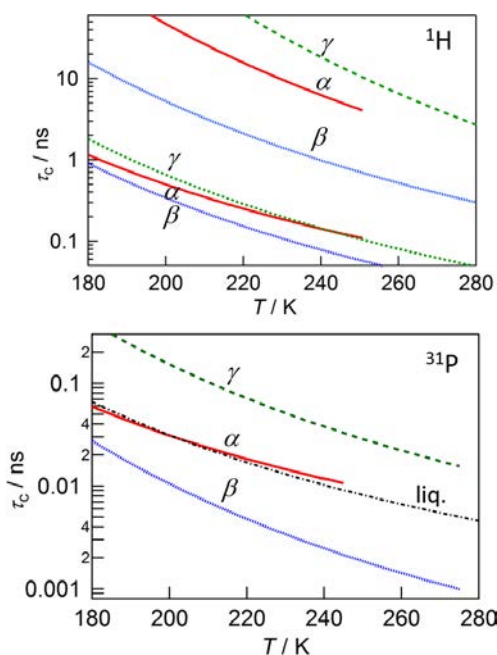


図5 T_1 から求められた [C₄mim]PF₆の回転相関時間の温度依存性. (Temperature dependence of rotational correlation time of [C₄mim]PF₆.) ¹H (上) および³¹P (下) NMRの結果. ¹H T_1 では, 2つの運動モードが観察された.

いという結果になった. これは, 図2右に示したそれぞれの結晶相の熱力学的な安定性と, きわめて良く一致する. すなわち, 熱力学的に不安定な相ほど, カチオン・アニオンともに速い運動を有しているということであり, 結晶相の熱力学的な安定さというマクロ物性と, 分子運動というミクロ物性が良く関連付けられた結果となった.

なお, 図5下には(過冷却)液体状態のアニオンの相関時間も示してあるが, これが, α 相とほとんど同じであった点も興味深い. 分子の運動性は, 一般的に, 液体状態のほうが結晶状態よりも高いことが予想されるが, 本実験の結果は, 必ずしもそうならないことを示している.

結晶状態に存在する運動モードの速さの順位は, 等方的なPF₆⁻の回転>カチオンブチル基末端のメチル基の軸性回転運動>ブチル基のセグメント運動となっている. それぞれの運動モードで, 一桁程度の運動性の違いが確認された. T_1 測定には検出されていないが, カチオンの3位のメチル基の軸性回転運動は, PF₆⁻の回転運動よりもさらに速いオーダーであると考えられる.¹⁹⁾ 一方, 結晶状態では存在しないが, 液体状態において, カチオン全体の回転運動は, 室温付近で数nsと見積もられている.²⁰⁾ 液体状態での, イオンの並進運動では, カチオンもアニオンもそれほど変わらない速度であることが知られているが,²¹⁾ 回転運動では, カチオンとアニオンでオーダーが異なり, また, カチオン内でもそれぞれの運動モードで速度は大幅に違うという, いわば運動のヒ

エラルキー性が観察された点も興味深い。

3.3 [C₁mim]PF₆

図6には、[C₁mim]PF₆の液体状態、および、結晶状態のRaman スペクトルを示してある。³⁾ [C₁mim]PF₆の安定相(α相)の単結晶構造解析はすでになされていたが、²²⁾ 筆者らが発見した準安定相であるβ相については、その構造的知見は皆無であった。Raman スペクトルにおいては、α相とβ相は、明確に異なる相として観察されている。α相は、液体のRaman スペクトルに近いのに対して、β相はこれらとは異なっている。α相と比べてピークが全体的にシャープになっていることから、β相はより対称性が高い結晶構造であることが示唆された。その後、筆者らはβ相の単結晶構造解析に成功し、Raman スペクトルの結果から予想されたように、きわめて高い対称性を有していることを確認した(図6下)。⁴⁾

すでに述べたように、[C₁mim]PF₆系の最大の特徴は、硬い分子構造であるにもかかわらず、結晶多形を示し、かつ、2つの結晶α相とβ相の融点差が50 Kという、これまで報告されたものの中で最も大きいという点にある。[C₄mim]PF₆の結果で示されたように、また、筆者ら、あるいはその他のグループの結果でも明らかのように、^{12)-15), 23)-25)} イオン液体がもつ柔軟性と熱的相変化の関係はきわめて密接である。一方で、[C₁mim]PF₆の結果は、(ある種当然ながら、) カチオン・アニオンのパッキングも結晶多形性および物性に多大な影響を及ぼすことを示している。

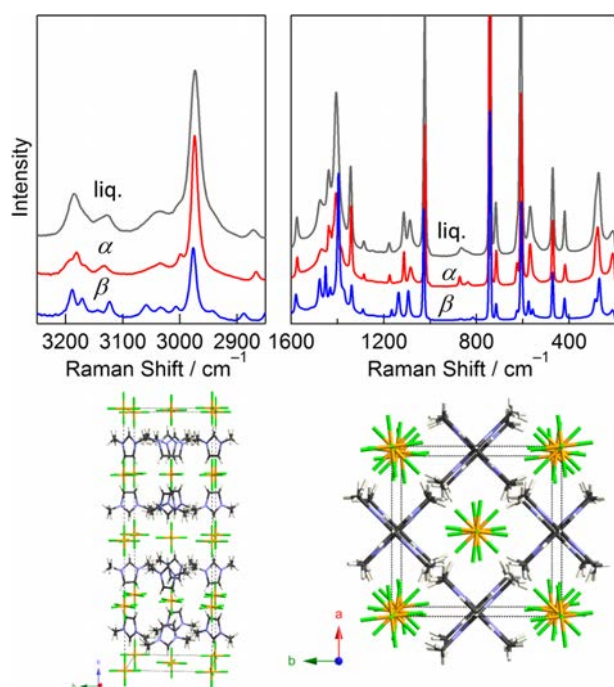


図6 [C₁mim]PF₆のRaman スペクトル(上)とβ相の結晶構造(下)。(Raman spectra of [C₁mim]PF₆ (top) and the crystal structure of the β phase (bottom).)

4. 結言に代えて

以上、イオン液体の熱的相挙動について、筆者らの成果を紹介してきた。イオン液体の熱的相挙動という巨視的な物性を、分子レベルの知見と上手く関連付けられた一方で、「柔軟性も重要だが、必ずしもそれだけではない」というのが現状、大雑把な結論であり、イオン液体の本質的な理解にはほど遠い。本論文では、[C_nmim]PF₆系に絞ったが、その他のイミダゾリウム系や、^{23), 24)} 最近では脂環式のイオン液体の熱的相挙動の解明も進めており、²⁵⁾ 熱的相挙動という観点からイオン液体の包括的な理解を目指している。

なお本文では詳しく述べなかったが、イオン液体の熱的相挙動において、実験を難しくしているのが、熱履歴現象を示す性質である。試料によっては、まったく同じロットのイオン液体の熱量測定をしても、結果が異なることがあり、一体何を観察しているのか、混乱することがしばしばあった。筆者らはRaman / 熱量同時測定装置²⁶⁾を開発しており、これが、本論文で紹介した成果につながったことを付言しておきたい。

1992年に室温かつ空気に安定なイオン液体が報告されて以来、²⁷⁾ イオン液体の研究は急速に進んでおり、最近では、帯電防止剤としてなど、実用化されたものも見られる。「イオン液体の実用化」は、今後さらに加速するものと予想される。一方で、いくつかのイオン液体は、液晶相や柔粘性結晶相を発現し、液体状態でも、ドメイン構造(イオンの極性部位と非極性部位のナノレベルの相分離)²⁸⁾やpercolating network²⁹⁾を示すなど、構造的な高いきわめてユニークな液体である。基礎科学の観点から、イオン液体の本質的な理解と新たな分子論的側面の発見を目指して、研究を進めていきたい。

謝 辞

熱測定では、千葉大学の東崎健一教授に、単結晶X線構造解析では、同大学の榊 飛雄真准教授、森田 剛准教授、藤井幸造博士に尽力いただいた。千葉大学の今成司博士および関 宏子准教授、横浜薬科大学の水島規子准教授、カリフォルニア大学デービス校のSen教授にはNMR測定とその解釈において、有意義な議論をしていただいた。また、筆者らが当時所属していた研究室の学生の方々には、興味深いデータを多く出してもらった。この場を借りて感謝を述べたい。なお、本研究の一部は、科研費特定領域「イオン液体の科学」、基盤研究(A)「超高感度熱測定による物質科学の新展開」、およびJSPS海外特別研究員制度の支援を受けた。

文 献

- 1) J. S. Wilkes: *Green Chem.* **4**, 73 (2002).

- 2) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4974 (2002).
- 3) T. Endo, T. Morita and K. Nishikawa: *Chem. Phys. Lett.* **517**, 162 (2011).
- 4) T. Endo, H. Masu, K. Fujii, T. Morita, H. Seki and S. Sen: *Cryst. Growth Des.* **13**, 5383 (2013).
- 5) T. Endo and K. Nishikawa: *Chem. Phys. Lett.* **584**, 79 (2013).
- 6) J. D. Holbrey and K. R. Seddon: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2133 (1999).
- 7) U. Domańska and A. Marciniak: *J. Chem. Eng. Data* **48**, 451 (2003).
- 8) A. R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper and K. A. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16792 (2005).
- 9) J. Troncoso, C. A. Cerdeirín, Y. A. Sanmamed, L. Romani and L. P. N. Rebelo: *J. Chem. Eng. Data* **51**, 1856 (2006).
- 10) A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, H. -J. Bleif, L. Keller and M. A. Ramos: *J. Phys. Chem. B* **110**, 21357 (2006).
- 11) J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. D. Long and D. Haworth: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 299 (1994).
- 12) Y. Umebayashi, T. Fujimori, T. Sukizaki, M. Asada, K. Fujii, R. Kanzaki and S. -I. Ishiguro: *J. Phys. Chem. A* **109**, 8976 (2005).
- 13) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **114**, 407 (2010).
- 14) S. Hayashi, R. Ozawa and H. Hamaguchi: *Chem. Lett.* **32**, 498 (2003).
- 15) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon and R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, 1636 (2003).
- 16) S. Saouane, S. E. Norman, C. Hardacre and F. P. a. Fabbiani: *Chem. Sci.* **4**, 1270 (2013).
- 17) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **116**, 3780 (2012).
- 18) T. Endo, H. Murata, M. Imanari, N. Mizushima, H. Seki, S. Sen and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **117**, 326 (2013).
- 19) A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez and H. Grimm: *J. Phys. Chem. B* **109**, 22061 (2005).
- 20) A. Rivera, A. Brodin, A. Pugachev and E. A. Rössler: *J. Chem. Phys.* **126**, 114503 (2007).
- 21) H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan and M. Watanabe: *J. Phys. Chem. B* **108**, 16593 (2004).
- 22) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre and R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, 476 (2003).
- 23) T. Endo and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. A* **112**, 7543 (2008).
- 24) T. Endo, T. Kato and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **114**, 9201 (2010).
- 25) Y. Shimizu, K. Fujii, M. Imanari and K. Nishikawa: *J. Phys. Chem. B* **119**, 12552 (2015).
- 26) T. Endo, K. Tozaki, T. Masaki and K. Nishikawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1775 (2008).
- 27) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 28) J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua: *J. Phys. Chem. B* **110**, 3330 (2006).
- 29) J. J. Hettige, J. C. Araque and C. J. Margulis: *J. Phys. Chem. B* **118**, 12706 (2014).

プロフィール



遠藤太佳嗣 Takatsugu ENDO
 金沢大学理工研究域
 Institute of Science and Engineering, Kanazawa University
 〒920-1192 石川県金沢市角間町
 Kakumamachi, Kanazawa 920-1192, Japan
 e-mail: tkendo@staff.kanazawa-u.ac.jp
 最終学歴：千葉大学大学院博士課程修了
 専門分野：物理化学
 現在の研究テーマ：イオン液体によるセルロースの構造変化
 趣味：運動



西川恵子 Keiko NISHIKAWA
 千葉大学大学院融合科学研究科
 Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University
 〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
 1-33 Yayoi-cho, Inage, Chiba, Chiba 263-8522, Japan
 e-mail: k.nishikawa@faculty.chiba-u.jp
 最終学歴：東京大学大学院修士課程修了
 専門分野：物理化学
 現在の研究テーマ：イオン液体の物性、複雑凝集系のゆらぎ、金属ナノ粒子
 趣味：雑学を楽しむこと