

NMR を用いたイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate のダイナミクス

千葉大・融合科学(院) ○村田 裕樹, 千葉大・融合科学(院) 遠藤 太佳嗣

千葉大・分セ 今成 司, 千葉大・分セ 関 宏子, 千葉大・融合科学(院) 西川 恵子

1. 序

イオン液体は、アニオンとカチオンからなる塩であるにもかかわらず、室温付近で液体状態である物質群である。難揮発性、難燃性、特異な溶解能などのユニークな特徴を有しているため、電解質や合成反応場など様々な分野での応用が期待されている。

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[C_4mim]PF_6$, 図 1)は最も典型的なイオン液体の一つであり、様々な研究が行われている。しかしながら、 $[C_4mim]PF_6$ の結晶状態は固相－固相間の複雑な相転移挙動を有しており、その詳細については明らかにされていなかった。近年、ブチル基のコンフォメーションが異なる三種類の結晶状態の存在が報告されたものの¹⁾、未だ不明な点が残されている。本研究では、コンフォメーションが異なるそれぞれの結晶状態を、NMR の緩和時間による回転的なダイナミクスの観点から考察することを目的とした。

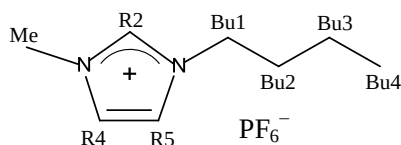


図 1 $[C_4mim]PF_6$ の構造式

2. 実験方法

日本電子(JEOL)製 MU25 (Pulse NMR 装置 1H 共鳴周波数 25 MHz) を使用し、 $[C_4mim]PF_6$ の平均化された 1H の縦緩和時間(T_1)および横緩和時間(T_2)を測定した。 T_1 は Inversion Recovery 法、 T_2 は CPMG (Carr-Purcell-

Meiboom-Gill) 法と Solid-Echo 法で測定した。測定温度は 173 K～413 K で行った。試料の $[C_4mim]PF_6$ は関東化学から市販されている共通試料を 24 時間真空加熱乾燥した後用いた。常温で無色透明の液体であり、融点は 284 K 付近である。

3. 結果と考察

図 2 に MU25 による 1H - T_1 , T_2 の温度依存性の結果を示す。

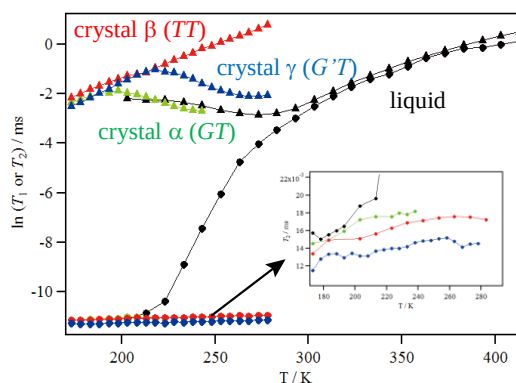


図 2 1H - T_1 , T_2 の温度依存性

液体状態において T_1 , T_2 いずれも、降温過程では相転移に相当する不連続な変化は観測されなかった(黒)。昇温過程においては、ダイナミクスが異なる三つの結晶状態の存在を確認できた。今回の実験で確認できた三つの結晶状態の存在は遠藤らの論文の結果²⁾と一致する。確認した三種類の結晶状態を低温の結晶相から順に crystal α (緑)、crystal β (赤)、crystal γ (青) とする。さらに、それぞれの結晶状態で Raman 散乱測定を行ったところ、カチオンのブチル基の構造が論文同様に

NMR study on dynamics of room-temperature ionic liquid:
1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate

Hiroki MURATA, Takatsugu ENDO, Mamoru IMANARI, Hiroko SEKI and Keiko NISHIKAWA

crystal α は *gauche-trans* (GT)、crystal β は *trans-trans* (TT)、crystal γ は *gauche'-trans* (G'T) というコンフォメーションをとっていることが確認できた。

図3に T_2 を測定した際に得られる FID をガウス型とローレンツ型であると仮定して算出した二次モーメント変化を示す²⁾。

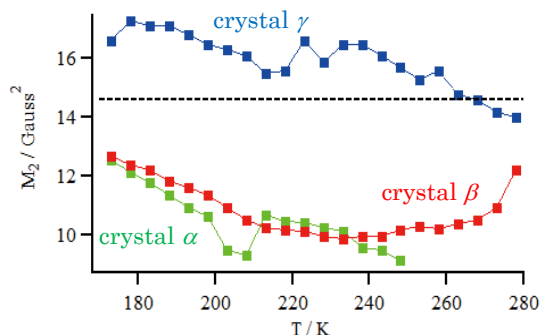


図3 各結晶状態の二次モーメント

さらに、二次モーメントの理論式³⁾を用いて理論値を計算した結果を表1に示す。

表1 二次モーメントの理論計算値

	M_2 (Gauss ²)
不動格子	21.9
Me の回転運動	18.1
両メチル基 (Me+4Bu) の 回転運動	14.6
カチオンの等方回転	1.86

表1よりメチル基 (Me) とブチル基末端のメチル基 (4Bu) の両方が動き出すと二次モーメントの値は 14.6 (Gauss²)を示す (図4にある点線部分)。二次モーメントは運動モードが多くなると値が減少する。したがって、crystal γ は温度上昇とともにMeに加えて4Buの運動性が上昇する。一方、それよりも低い値を示している crystal α と crystal β に関しては、両メチル基の運動に加えて別の運動が観測されている。現在のところ、この別の運動はブチル

基全体の運動であると推測している。

図4に Raman 散乱測定結果を示す。Raman 散乱のピーク位置は高振動数に出るほどカチオンとアニオンの距離が遠くにあることを示している⁴⁾。図4より、各結晶状態でピーク位置が異なって出ていることが分かる。したがって、三種類の結晶状態のダイナミクスが異なっている原因は、カチオンとアニオンとの距離の違い (パッキングの違い) が影響していると示唆された。

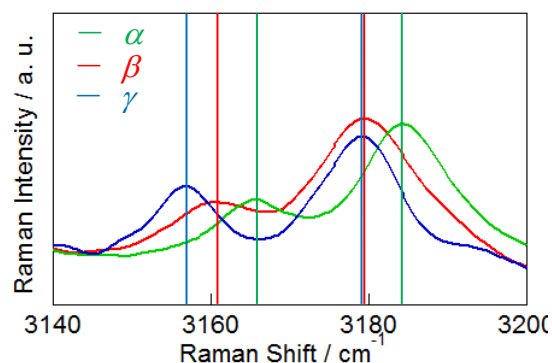


図4 Raman 測定結果

5. まとめ

[C₄mim]PF₆において NMR の緩和時間測定より、ダイナミクスが異なる三種類の結晶状態の存在を確認した。また、それぞれの結晶状態でダイナミクスが異なる原因は、Raman 散乱測定の結果よりカチオンとアニオンとのパッキングが影響していると示唆された。

なお当日は回転速度や T_1 の解析結果を含めて議論を行う予定である。

「参考文献」

- 1) T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 407-411.
- 2) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford University Press, (1986)
- 3) J. H. Van vleck, *Phys. Rev.*, **1948**, 74, 9, 1168-1183.
- 4) T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 9201-9208.