

NMR 法によるイミダゾリウム系イオン液体の 溶液ダイナミクス

(千葉大院・自然科学¹, AIST², 横浜国大・分析セ³, 千葉大分析セ⁴)

○石原晋次¹, 都築誠二², 内田慶一¹, 中越雅道³, 今成司¹, 関宏子⁴, 西川恵子¹

【序】イオン液体は、イオンから構成されているにもかかわらず常温付近で安定な液体となる物質であり、電気化学やグリーンケミストリーなどの分野を中心に応用研究が盛んに進められている。しかしながら、イオン液体の融点を決定する構造的要因や、イオン液体の物性を特徴づける液体構造の解明といった基礎的な問題への解答は、まだ明らかにされていない。そこで我々は、bmimX (X = Cl, Br, I) を溶質とした種々の溶液中でのカチオン及びアニオンの動的挙動に着目することとした。なぜなら、bmimX は親水基と疎水基を併せ持つ構造であり、溶液化学においても興味深い対象となるからである。また、結晶構造でブチル基のコンホメーションが複数存在する¹⁾ ことも知られており、イオン液体の極めて重要な特徴と考えられる。本研究では、bmimBr を溶質とした D₂O、CD₃CN 及び CD₃OD 溶液の NMR 測定を行い、ab initio 計算の結果を合わせて溶液中の bmimBr の構造とダイナミクスを検討した。

【実験】イオン液体は、1-butyl-3-methyl imidazolium Bromide (bmimBr) を用いた。以下、全ての測定は、0.01~3 M の各濃度での D₂O、CD₃CN 及び CD₃OD 溶液について 30°C で実験を行った。既にイオン液体溶液のカチオンと溶媒の運動性を評価するために、磁場勾配 (PGF) NMR による拡散係数測定を行っている²⁾。その結果から、更に詳細な議論を行うため、粘性率 η を実際に測定し、Stokes-Einstein の式による分子半径の見積りを試みた。

また、溶液中の分子構造についての知見を得るため、¹H、¹³C 及び ⁸¹Br の NMR 化学シフトを詳細に検討した。一方、ブチル基のコンホメーションが与える影響を考察するため、Merz-Singh-Kollman 法から電荷分布を求めた。計算は MP2/6-311G** レベルで行った。

【結果と考察】図 1 には、Stokes-Einstein 式による分子半径と濃度の関係を示した。得られた分子半径は、概ね [bmim]⁺ 1 分子の大きさとなった。また、D₂O 並びに CD₃OD 溶液では濃度に対して概ね単調な変化であったのに比べ、CD₃CN 溶液では 1M 付近で最大となるような特異的な変化を示し

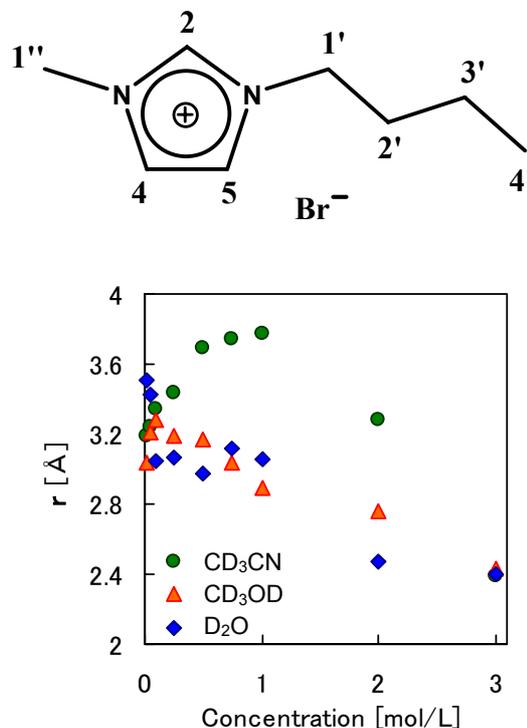


図 1 bmimBr 溶液の各濃度における Stokes-Einstein の分子半径

表 1 bmimBr-CD₃CN 溶液の各濃度における ¹³C 化学シフト

Concentration	0.01	0.5	3	0.01Mと3Mの差
[bmimBr]				
2	137.02	137.75	137.83	0.81
4	124.55	124.47	124.45	-0.10
5	123.18	123.20	123.33	0.15
1'	50.21	50.02	49.77	-0.44
1''	36.81	36.85	37.11	0.30
2'	32.53	32.64	32.64	0.11
3'	19.90	19.90	19.83	-0.06
4'	13.58	13.71	13.95	0.38
[Solvent]				
CD ₃ CN (CN)	118.19	118.30	118.66	0.46
CD ₃ CN (CD ₃)	1.25	1.50	2.64	1.39

た。このような変化は、濃度に伴うコンホメーションの違いが影響を与えているのではないかと考察し、¹H、¹³C 及び ⁸¹Br の NMR 化学シフトを詳細に検討した。特に ¹³C 化学シフトでは、水素結合や溶媒和の影響が少ないため、電子密度や構造を直接反映していると期待される。図 2 には、bmimBr の 2 位、並びに N-アルキル位の ¹³C 化学シフトを示した。注目すべき点として、N に結合した 1' のブチル炭素では、濃度の増加と共に著しく高磁場シフトしていた。一方、*ab initio* 計算から求めた電荷分布では、ブチル基が TT 配座となった場合のみ、1' 炭素に負電荷が集中することがわかった。従って、濃度の増加とともに GT (または GG) から TT 配座が増加するならば、1' の ¹³C の化学シフトについて説明することができる。以上のようなコンホメーション変化は、CD₃CN 溶液での分子半径の傾向に関係すると考察した。発表では、その詳細について述べる。

結晶や *neat* な液体での bmim カチオンのコンホメーションは、単結晶 X 線回折¹⁾ やラマンスペクトル³⁾ で調べられている。しかしながら、希薄溶液でのコンホメーションについての報告はない。計算化学の結果を取り入れた NMR データが、コンホメーションの変化を検知する良い方法になると期待される。

【参考文献】

- 1) S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 740-741 (2003); J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **14**, 1636 (2003).
- 2) M. Nakakoshi, S. Ishihara, H. Utsumi, H. Seki, Y. Koga, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **427** (2006), 87-90.
- 3) R. Ozawa, S. Hayashi, S. Saha, A. Kobayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32** (2003), 948-949.

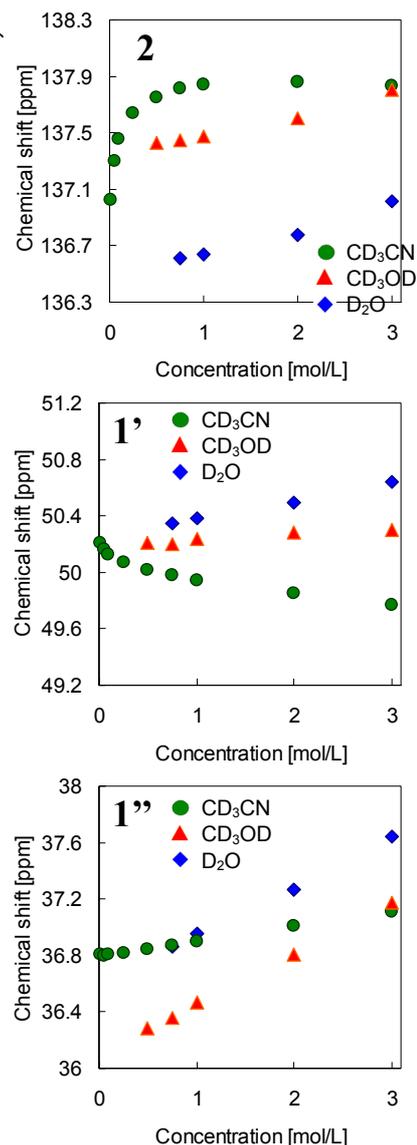


図 2 各溶媒における bmimBr 溶液の ¹³C 化学シフトの比較