

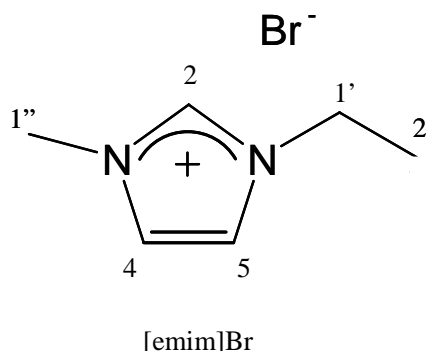
4P142

1-Ethyl-3-methylimidazolium bromideの相転移に伴う分子運動に関する NMR法による検討

内田 慶一¹、今成 司¹、関 宏子²、西川 恵子¹
(千葉大院自然¹、千葉大分セ²)

【序】イオン液体は融点が室温付近であることや、蒸気圧がほとんど無いことなど、興味深い物性を数多く持っている。さらに、ガラス転移点を有し、かつ過冷却状態の温度範囲が広いことも特徴の一つに挙げられる。

イオン液体は対になるカチオンとアニオンの運動性により物性が大きく異なるため、それらの運動性を評価することは、イオン液体の特徴を解明する上で有効である。そこで我々は代表的イオン液体である1-ethyl-3-methylimidazolium bromide ([emim]Br) の相転移に伴う分子運動の変化をNMRの緩和時間を用いて検討し、その特徴的な物性の解明を試みた。本研究では、分子運動の相関時間 τ_c と関連付けられる¹Hと¹³Cの縦緩和時間 (T_1) と¹Hの横緩和時間 (T_2) をNMR法により測定し、[emim]⁺の運動性評価を行った。



【実験】

1. ¹Hの緩和時間

パルスNMR装置 (JEOL MU-25A) を用いて、分子全体の¹Hの T_1 、 T_2 の測定を行った。測定は降温 (403~278K) と昇温 (278~403K) の両過程で行った。 T_1 測定にはInversion Recovery法、 T_2 測定にはCarr-Purcell-Meiboom-Gill法とSolid echo法を用いた。

2. ¹³Cの緩和時間 T_1

高分解能NMR (JEOL Lambda-400) を用いて各¹³C原子の T_1 測定を行った。測定温度範囲は403~303K (降温) である。測定はInversion Recovery法を用いて行った。

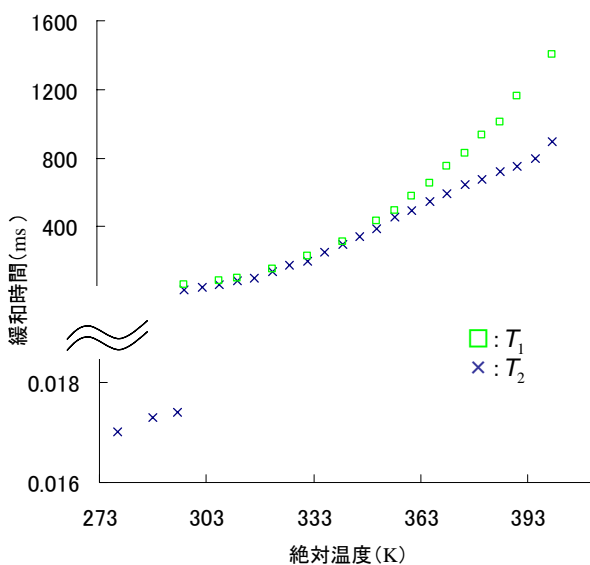


図 1. 降温過程における[emim]⁺の¹Hの T_1 、 T_2

【結果と考察】

1. ¹Hの緩和時間

図 1 に降温過程における[emim]Brの¹Hの T_1 、 T_2 を示す。360K付近より高い温度において、 T_1 が T_2 より長い値を示していることはこの温度領域で極度先鋭化の条件が満たされていない粘性の高い液体であることを意味していると考えられる。

298 K以下において T_1 測定は不可能であった。これは過冷却状態から固体への相転移のため T_2 が短くなり、Inversion Recoveryパルス系列の第一パルスと第二パルスの間（パルスインターバル）に信号が消失してしまうためである。 T_2 の測定において、295 K付近における固体への相転移のため T_2 値がミリ秒領域からマイクロ秒領域へと極度に短くなっていることがわかる。つまりこの点で分子運動が急激に遅くなる。この点はDSCの実験から求められた凝固点に相当する。また、昇温過程での T_2 測定において、353 K付近間で徐々に T_2 が長くなっていくため固体状態で非常に遅い分子運動が始まっており、353 K付近で徐々に T_2 の長い成分が観測される（図2）。この点は融点に相当する。

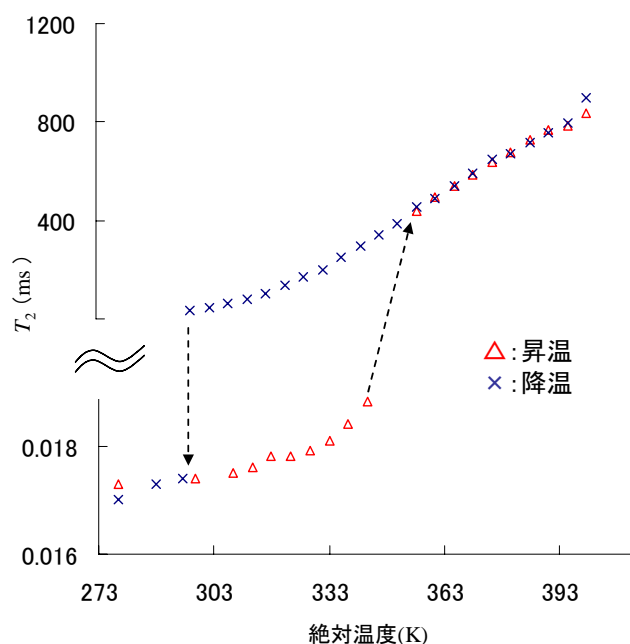


図2. 昇温・降温過程における $[\text{emim}]^+$ の ^1H の T_2

2. ^{13}C の緩和時間 T_1

^{13}C の緩和時間 T_1 の降温過程における測定結果を図3に示す。観測できた温度範囲（303 ~ 403 K）においては T_1 極小値はN-Me ($\text{C}1''$) 以外は観測できなかった。N-Me ($\text{C}1''$) の T_1 極小値は313 K付近である。

$[\text{emim}]\text{Br}$ の炭素原子の T_1 の極小値は更に低い温度領域にあると考えられるが、極小値に到達する前に凝固点を迎え、 T_1 は測定不可能であった。この ^{13}C の T_1 の軌跡からはエチル基の CH_3 ($\text{C}2'$) やN-Me ($\text{C}1''$) は、融点付近もしくはそれ以上の温度では T_1 が長くなっているが、温度が下がるにつれ、イミダゾール環 ($\text{C}2$ 、 $\text{C}4$ 、 $\text{C}5$) の T_1 に近づいている。これは、凝固点付近では分子の各グループの回転の相関時間 τ_c が接近するため、相転移が急激に起こるためではないかと我々は考えている。

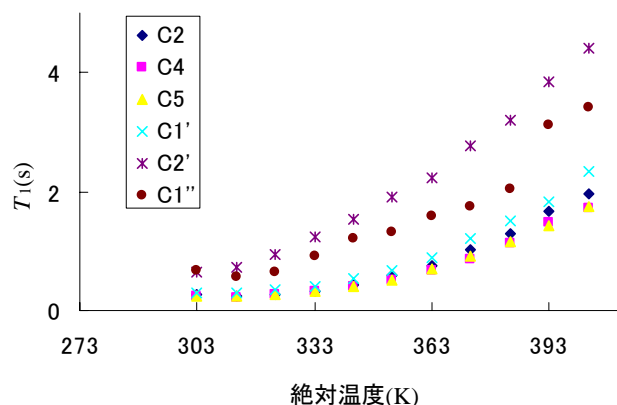


図3. 降温過程における $[\text{emim}]^+$ の各 ^{13}C の T_1

本研究に関連し、4P143 で高田らが $[\text{emim}]\text{Br}$ の熱物性とコンフォメーションの相関を、4P148 で正木らがラマン散乱による $[\text{emim}]\text{Br}$ のコンフォメーション変化の解析について発表予定である。