

4P008

1-Methyl-3-propylimidazolium bromide の相転移に伴う

分子ダイナミクスの NMR による研究

(¹千葉大院・融合科学 ²千葉大学分析センター) ○宮野梢¹ 今成司¹ 関宏子² 西川恵子¹

[緒言]

イオン液体は、様々なユニークな性質を示す。例えば、常温での蒸気圧がほぼゼロであること、広い温度範囲の過冷却状態、ガラス状態になりやすいことなどが挙げられる。これらの特異性が発現する理由を明らかにすることは、イオン液体の応用分野が発展して行く上でも重要となってくる。本研究で

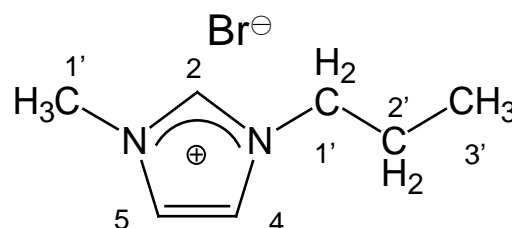


図1 [C₃mim]Br 構造式

は、イオン液体の一つである 1-methyl-3-propylimidazolium bromide([C₃mim]Br)に着目する。[C₃mim]Br は、融点が 310K 前後¹⁾の報告があるにも関わらず結晶化が非常に起こりにくく、目視において 270K 以上で液体である。本研究では、[C₃mim]Br の相転移に伴う分子ダイナミクスを、示差走査熱量測定(DSC)と核磁気共鳴分光法(NMR)を用いて明らかにする。

[実験]

測定に用いたサンプルは 10⁻³Pa 程度の真空ラインで一晩減圧乾燥させ、サンプル内に含まれる水分や酸素を除去したのち、窒素置換したグローブボックス内でサンプルチューブに封入した。パルス NMR Mu-25 を用い、[C₃mim]Br のカチオン全体の緩和時間(T_1 ・ T_2)を温度の関数として測定した。また、高分解能 FT-NMR Lambda400 を用いて [C₃mim]Br の各 ¹H と ¹³C の T_1 の測定を行った。

[結果と考察]

Mu-25 を用いて測定した[C₃mim]⁺カチオン全体の ¹H - T_1 ・ T_2 を図 2、3 に示す。

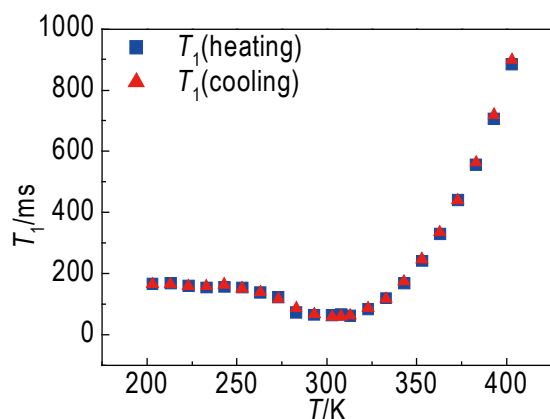


図2 [C₃mim]⁺のカチオン全体の ¹H - T_1

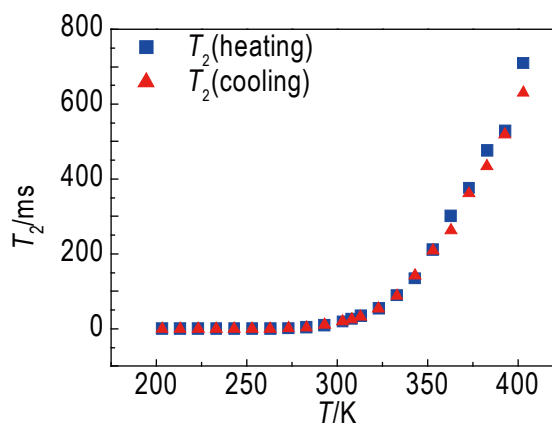


図3 [C₃mim]⁺のカチオン全体の ¹H - T_2

図 2、3 に見られるように、昇温・降温の両過程において同じような T_1 ・ T_2 の変化をたどっている。また、緩和時間が滑らかに変化しており、結晶化のような急激な相転移は起こっていない

ことを示唆している。 T_1 に着目すると、最小点より低い温度で徐々に単純な双極子緩和の振る舞いからはずれ273K付近からほぼ一定値になっている。この変化は先に報告した[C₄mim]Br²⁾の降温過程での T_1 変化と酷似しているため、273K以下の[C₄mim]Brで提唱した”coagulated state”(凝集状態)と同様の状態になっていると考えられる。しかし[C₄mim]Brは昇温過程で結晶化の相転移が観測されていたが、[C₃mim]Brにおいては結晶化の相転移は観測されていない。

さらに詳しく調べるために高分解能 NMR Lambda400 を用いて各¹³Cと¹Hの T_1 を測定した。測定結果を図4、5に示す。

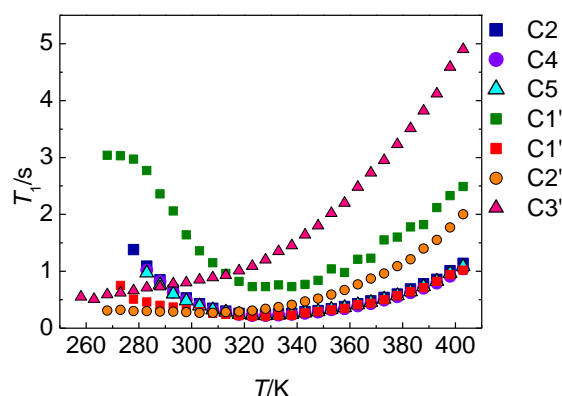


図4 [C₃mim]Brの各¹³C- T_1

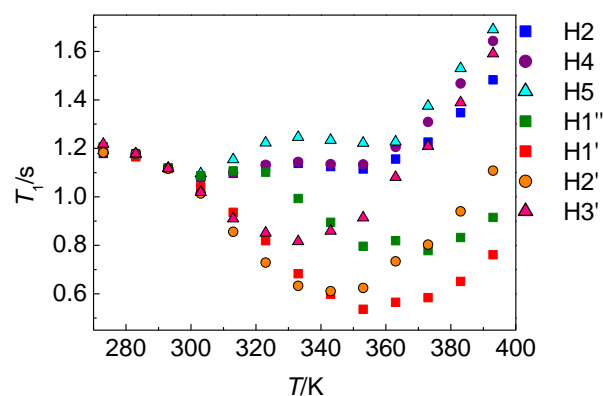


図5 [C₃mim]Brの各¹H- T_1

図4の¹³C- T_1 においては、イミダゾール環の T_1 が短く、アルキル鎖の T_1 が長くなっている。¹³C- T_1 の緩和機構は直接結合した¹Hとの磁気双極子相互作用が支配的なため、¹³C- T_1 は分子の運動を直接反映している。図4より、C3'の T_1 はこの測定温度領域で最小点もなく、低温域においても運動性を保ったままであると推測される。また320K以下でC1''の T_1 が他の¹³Cに比べて長いのは、この部位の運動性が他の¹³Cよりも大きく相関時間が短いためと推測される。このような各部の運動性の違いが[C₃mim]Brの結晶化を阻害し、急激な相転移を起こさない要因の1つになっているのではないかと推測される。しかし、図5の¹H- T_1 においては¹³C- T_1 と逆に、イミダゾール環の T_1 が長く、アルキル鎖の T_1 は相対的に短くなっている。¹Hの場合は分子外の¹Hも接近できるので、 T_1 は分子間相互作用による環境の影響も受けている。つまり図5においてイミダゾールの¹H- T_1 が相対的に長いのはイミダゾール環の近傍にプロトンが接近しにくいためではないかと推測できる。

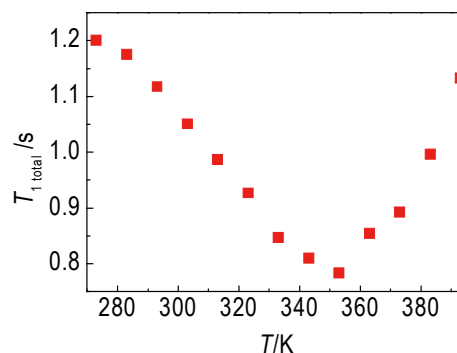


図6 算出した¹Hの $T_{1\text{total}}$

また、各¹Hの T_1 から分子全体の $T_{1\text{total}}$ を算出したものを図6に示す。図2と比較すると最小点の温度が異なっているが、これは観測周波数が両者で異なるためである。グラフの形状は両者で同じような傾向を示している。すなわち図2の¹H- T_1 は分子の局所的運動性と環境を示している。このように高分解能 NMR の緩和情報も含めてカチオン全体の運動性と環境について議論する。

[引用文献]

1) Y. U. Paulechka et al., *J. Chem. Thermodynamics.*, **39**, 158-166(2008)

2) M. Imanari, M. Nakakoshi, H. Seki, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 89-93(2008)