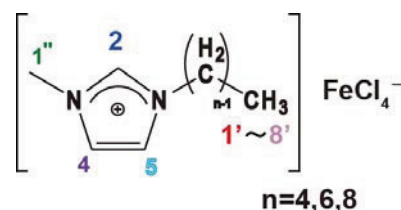


常磁性イオン液体1-alkyl-3-methylimidazoliumtetrachloroferrate の¹³C-NMR スペクトル

○今成 司*, 宮野 梢*, 関 宏子**, 西川 恵子*
 (*千葉大大学院融合科学, **千葉大分析センター)

【序論】

イオン液体は塩でありながら、室温付近で広い液体領域を持ち、蒸気圧も低く、難燃性で熱安定も良いなどの特徴を持っているため、電解液や合成溶媒など種々の応用が期待されている。しかしながら、なぜこのような物性を示すのか、不明な点が多い。今回、我々は大きな注目を集めている磁性イオン液体を試料とした。アニオンとカチオンの相互作用に関する情報を得る目的で右図の 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate ($[\text{C}_n\text{mim}]\text{FeCl}_4$, $n=4,6,8$) の¹³C NMR スペクトルの測定を試みた。

図 1. $[\text{C}_n\text{mim}]\text{FeCl}_4$ 構造式

【結果と考察】

常磁性イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の結果をまとめる。 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ カチオンの¹³C スペクトルは一般的な反磁性イオン液体のスペクトルより約 300~500 ppm 低磁場に観測された (図 2)。

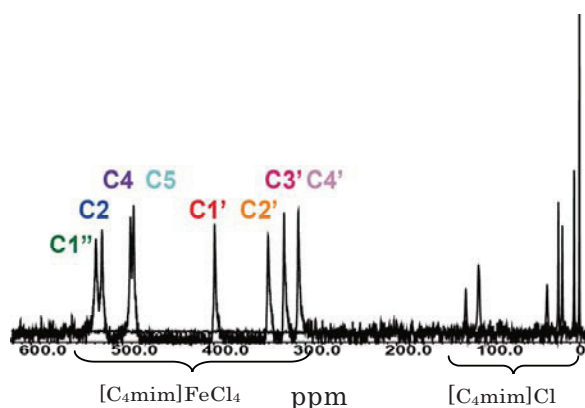


図 2. $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ と $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ の¹³C スペクトルのシフト差(これは $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ と $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ を別々に測定して重ね合わせたスペクトル)

表 1. $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の¹³C スペクトルのコンタクトシフト値

コンタクトシフト(ppm)	
C2	404.23
C4	380.17
C5	377.17
C1''	498.51
C1'	363.38
C2'	321.67
C3'	301.63
C4'	304.4

このシフトは常磁性イオンによるコンタクトシフトである。Neat の $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の¹³C のコンタクトシフト値を表 1 に示す。このシフトは CD_3CN 溶液中、常磁性イオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の濃度に比例して変化する (図 3)。また、¹³C スペクトルの各信号幅に大きな差がないことから、このシフトを偽コンタクトシフトであると仮定すると次式が成り立つ¹⁾。

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{\Delta H}{H_0} = \frac{2}{3} \frac{\beta^2 S(S+1)}{6kT} \frac{1}{r^3} (g_{\parallel}^2 - g_{\perp}^2) [3\cos^2\theta - 1] \quad \dots(1)$$

ここに $\Delta\nu/\nu_0$ はコンタクトシフト、 β は Bohr magneton、 g は Landé の g 因子、 S は常磁性イオンのスピン量子数、 r は観測核と常磁性イオン間の距離である。 FeCl_4^- の Fe のスピン量子数 S は 5/2 と報告されている²⁾。 g 因子は FeCl_4^- の ESR スペクトルから $g_{\parallel} = 4.77073$ 、 $g_{\perp} = 2.02866$ と求められた。従って、(1)の式において、 $(3\cos^2\theta - 1)$ の項が決まれば核-アニオン間距離 r を求めることができる。そこで溶媒の CD_3CN の CD_3 と CN の ^{13}C の化学シフトも FeCl_4^- の常磁性の影響で濃度に依存してシフトする (図 4) ことに着目し、 CD_3CN もイオン液体のカチオンと同様に FeCl_4^- に配向していると仮定し、 CD_3-CN 間距離を 1.5~2 Å として $(3\cos^2\theta - 1)$ を推定すると約 0.2 となった。これらの値を用い、かつ FeCl_4^- の磁気双極子を点双極子として $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の Fe-C 間距離を求めると図 5 のようになるアニオン FeCl_4^- はカチオンの N -メチル基(C1')に最も近く、次にイミダゾール環、C2、C4、C5 とブチル基の C1' に近く、さらに C2'、C3'、C4' の順になる点に位置している。濃度が減少するにつれて各炭素とアニオン間の距離は離れるが、相対的距離関係は保たれた状態で変化している。つまり、濃度が変わっても FeCl_4^- は N -メチル基(C1')に最も近いような位置関係を保ちながらカチオンとアニオンはペアを作っているのではないかと推定できる。

アルキル基の鎖の長さを変えても同様な傾向が観測された。

【謝辞】

サンプルを提供して下さった名城大学 齋藤軍治博士、吉田幸大博士に感謝いたします。

【References】

- 1) B. Bleaney, *J. Magn. Reson.*, **1972**, 8, 91-100.
- 2) Y. Yoshida and G. Saito, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 1254.

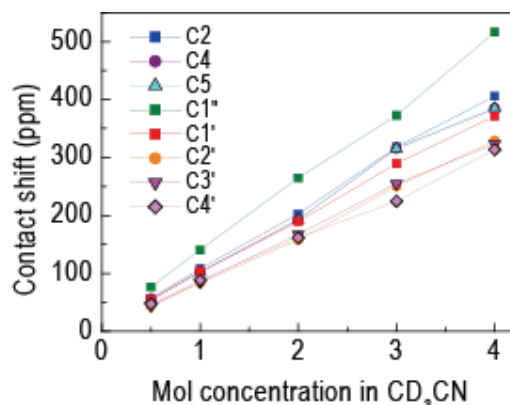


図 3. $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の ^{13}C コンタクトシフトの濃度依存性

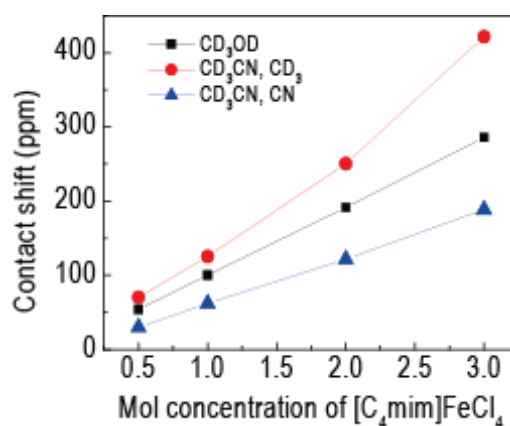


図 4. 溶媒 CD_3CN の ^{13}C シフトの濃度依存性

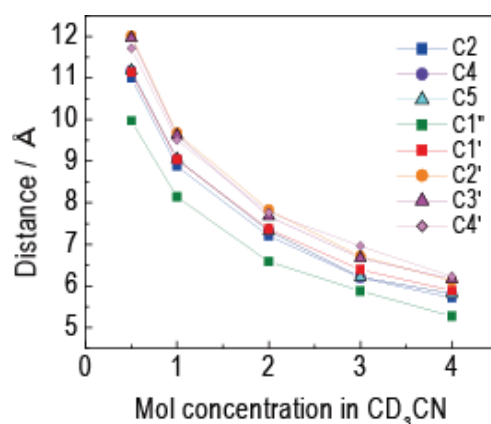


図 5. $[\text{C}_4\text{mim}]\text{FeCl}_4$ の各濃度における C-Fe 間距離