

4B10

イミダゾリウム系イオン液体の二位メチル基置換効果：回転ダイナミクスの観点から

(千葉大院・融合¹, 千葉大・分セ²)

○遠藤 太佳嗣¹, 今成 司², 関 宏子², 西川 恵子¹

【緒言】 室温付近に融点を持つ塩であるイオン液体は、難揮発性、難燃性、高い熱安定性等、分子性液体では見られないユニークな性質を有しており、次世代の液体として基礎・応用の両面から幅広く研究されている。またイオン液体は、置換基を修飾することで、物性を容易にコントロールできる点も注目されている。そのため、置換基修飾による物性変化の原因を明らかにすることは、分子デザインの観点からも重要になってくる。

イミダゾリウム塩は、比較的低い融点を持ちやすいことから、最も一般的なイオン液体として認識されている。イミダゾリウム塩の環の二位の位置にメチル基を置換すると、融点や粘度などのバルク物性が大きく変化することが知られているが、その原因は未だ不明な点が多い。本研究では、二位メチル基置換による物性変化の原因を分子レベルから明らかにするべく、NMRの縦緩和時間 T_1 を用いて回転ダイナミクスの観点から検討した。

【実験】 試料は 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$) 及び 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium bromide ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$) を用いた。構造及び各炭素の呼称を図 1 に示す。これらのイオン液体は、定法に従って合成したものを再結晶によって精製し、真空加熱乾燥を行ってから真空中で封管した。試料に含まれている水分量は 100 ppm 程度である。

NMR 測定では、LA-400 (JEOL) を用いた。測定核種は ^{13}C で、共鳴周波数は約 100 MHz である。 T_1 の測定には反転回復法を使用した。

【結果と考察】 T_1 の温度依存性の結果を図 2 に示す。

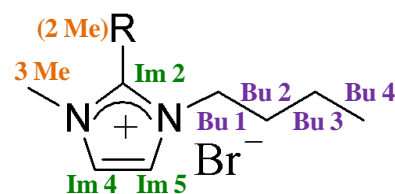


図 1. R=H: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 、R=CH₃: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$ 、及び各炭素の呼称

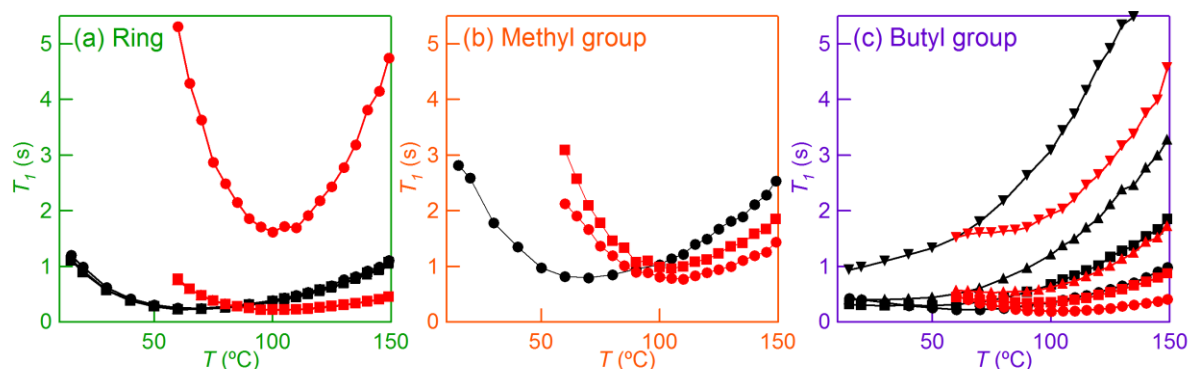


図 2. T_1 の温度依存性 黒: $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 、赤: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$

(a) ○: Im 2, □: Im 4, △: Im 5 (b) ○: 3 Me, □: 2 Me (c) ○: Bu 1, □: Bu 2, △: Bu 3, ▽: Bu 4

T_1 の緩和機構はいくつか考えられるが、有機化合物の場合、一般的に双極子-双極子相互作用 (T_{DD}) が支配的である場合が多い。実験で得られた T_1 から T_{DD} の寄与を見積もるため、Nuclear Overhauser Effect (NOE) 測定を行った。その結果、 T_{DD} の寄与は、 $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$ の Im 2 で 50%、 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ と $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]\text{Br}$ の 3 Me で 80%、その他はほぼ 100% であることが分かった。

その結果を、一般的に用いられる以下のモデル式でフィットし、各炭素原子の回転相関時間 τ を算出した。なお、フィッティングは融点よりも高温側で行った。得られた τ の温度依存性を図 3 に示す。

$$\frac{1}{T_{DD}} = C[J(\omega_c - \omega_H) + 3J(\omega_c) + 6J(\omega_c + \omega_H)] \quad J(\omega) = \frac{\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

(C: 定数、J(ω): スペクトル密度、ω: 共鳴周波数、E_a: 活性化エネルギー)

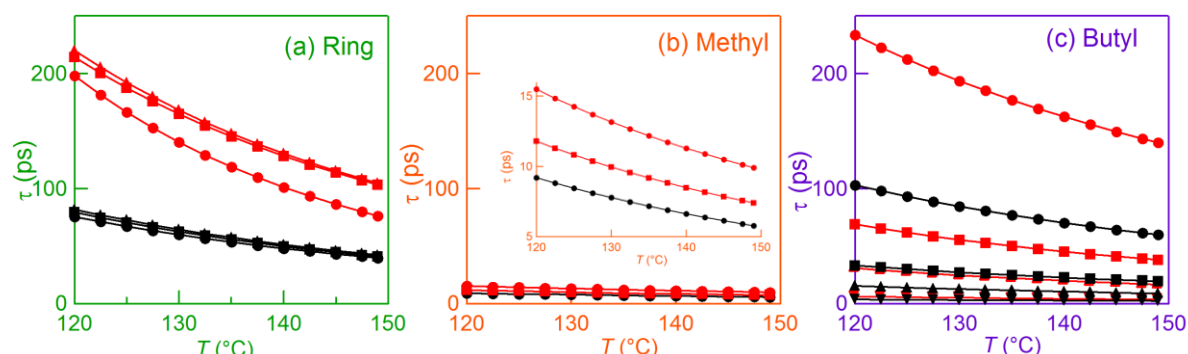


図3. τの温度依存性、表式は図2と同様

表1. 120°Cにおけるτと、二位メチル基置換によるτの増加の割合

		Im 2	Im 4	Im 5	2 Me	3 Me	Bu 1	Bu 2	Bu 3	Bu 4
[C ₄ mim]Br	ps	75.5	79.5	81.9		9.2	102.9	33.3	15.4	3.7
[C ₄ C ₁ mim]Br	ps	198.0	214.1	219.9	11.8	15.5	233.4	69.0	30.8	6.2
増加の割合	%	262	269	268		168	227	207	200	167

表1に120°Cにおけるτをまとめた。全ての[C₄C₁mim]Brのτは、[C₄mim]Brのものよりも大きい値を示した。二位メチル基置換によって巨視的な粘度ηが増加することが知られているため、Stokes-Einstein-Debyeの式 $\tau = V\eta/k_B T$ より、τの増加は粘度の影響であるといえる。一方で、τ増加の割合は、炭素原子によって大きく異なっている。環上の炭素 Im 2, Im 4, Im 5の増加が最も大きく、3 Me や Bu 4のような運動性が高い部位は増加の割合が小さかった。この結果は、各炭素原子が微視的に感じている粘度に違いがあることを示している。

また、Bu 1のτの増加が、他の炭素と比べてそれほど大きくないことも興味深い結果である。というのも、Bu 1の回転では、二位メチル基との立体障害により、回転障害が予想されるからである。過去の量子力学計算の結果からも、二位メチル基置換による Bu 1の回転障害が指摘されている¹。本研究において Bu 1の回転がそれほど障害されていないのは、液体中における回転運動が比較的小さい角度で起きており、そのため二位メチル基置換による立体障害の影響をほとんど受けないからであると考えられる。

以上の知見は、二位メチル基置換効果によるバルク物性の変化に対する重要な情報を与える。二位メチル基置換によって、イミダゾリウム系イオン液体の融点は一般的に上昇するが、その原因はエントロピーの増大であることが最近の研究で明らかになっている^{1,2}。エントロピーの増大には、カチオンの寄与=アルキル基の回転障害と、アニオンの寄与=安定なアニオン配座数の減少が、量子化学計算の結果によって報告されているが¹、我々の結果は、前者の寄与はあまりないことを示している。

【参考文献】(1) Hunt, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844-4853.

(2) Endo, T.; Kato, T.; Nishikawa, K. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 9201-9208.