

## 4P037

### NMR を用いた常温イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate の結晶状態におけるダイナミクス

(<sup>1</sup>千葉大院・融合 <sup>2</sup>千葉大・分セ)

○村田 裕樹<sup>1</sup>、遠藤 太佳嗣<sup>1</sup>、今成 司<sup>2</sup>、関 宏子<sup>2</sup>、西川 恵子<sup>1</sup>

【序】 イオン液体は、アニオンとカチオンからなる塩であるにもかかわらず、室温付近で液体状態である物質群である。難揮発性、難燃性、特異な溶解能などのユニークな特徴を有しているため、電解質や合成反応場など様々な分野での応用が期待されている。

1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub>、図 1) は最も一般的なイオン液体の一つである。イオン液体の標準試料として用いられることが多く、様々な研究が行われている。特に液体状態の NMR ダイナミクスにおいては最も研究が進んでいるサンプルである<sup>1)</sup>。一方、このサンプルの結晶状態に関しては不明な点が多かったものの、すでに我々は三種類の結晶状態を持つことを報告した<sup>2)</sup>。しかし、これらの結晶状態でのダイナミクスの知見はなく、各結晶状態での NMR ダイナミクスを明らかにすることは意義深いことである。そこで今回、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の液体状態に加え結晶状態のダイナミクスを、NMR の緩和時間から検討した結果を報告する。

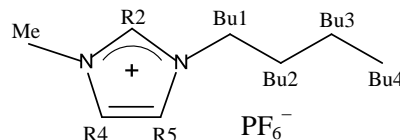


図 1 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の構造式

【実験】 日本電子 (JEOL) 製 MU25 (Pulse NMR 装置 <sup>1</sup>H 共鳴周波数 25 MHz) を使用し、[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> の <sup>1</sup>H の平均化された縦緩和時間 ( $T_1$ ) および横緩和時間 ( $T_2$ ) を測定した。 $T_1$  は Inversion Recovery 法、 $T_2$  は CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) 法と Solid-Echo 法で測定した。測定温度は 173 K~413 K で行った。さらに、JEOL 製 JNM-ECX400 (Pulse FT-NMR 装置 <sup>1</sup>H 共鳴周波数 400 MHz) を使用し、各原子の  $T_1$ ,  $T_2$  や一次元スペクトルの温度変化を測定した。試料の [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> は関東化学から市販されている共通試料を 24 時間真空加熱乾燥した後用いた。常温で無色透明の液体で、融点は 284 K 付近である。

【結果と考察】 図 2 に MU25 に よる <sup>1</sup>H- $T_1$ ,  $T_2$  の温度依存性の結果を示す。 $T_1$ ,  $T_2$  いずれも、降温過程においては相転移に相当する不連続な変化は見られなかった (黒)。昇温過程においては、ダイナミクスが異なる三つの結晶状態の存在を確認できた。今回の実験で確認できた三つの結晶状態の存在は遠藤らの論文の結果<sup>2)</sup>と一致する。

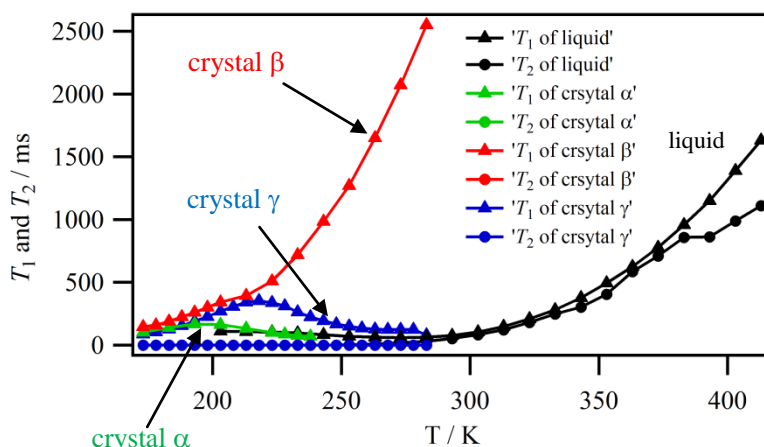


図 2 MU25 による <sup>1</sup>H- $T_1$ ,  $T_2$  の温度依存性

<sup>1)</sup> J. H. Antony *et al.*, *ChemPhysChem*, **2003**, 4, 588-594. 他

<sup>2)</sup> T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 407-411.

確認した三種類の結晶状態を低温の結晶相から順に crystal  $\alpha$  (緑)、crystal  $\beta$  (赤)、crystal  $\gamma$  (青) と呼ぶことにする。さらに、それぞれの結晶状態で Raman 測定を行ったところ、カチオンのブチル基の構造が論文同様に<sup>2)</sup> crystal  $\alpha$ は *gauche-trans* (*GT*)、crystal  $\beta$ は *trans-trans* (*TT*)、crystal  $\gamma$ は *gauche'-trans* (*G'T*) という回転異性体をとっていることが確認できた。

また、 $T_1$  のみの結果を図 3 に示す。それぞれの結晶状態で異なるプロットを示していることより、ダイナミクスが異なっていることが分かる。これらの結晶状態を同種核の磁気双極子相互作用による緩和時間の式を用いてフィッティングを行ったところ、それぞれの結晶状態で複数の運動が観測されていることが示唆された。

続いて、 $T_2$  の結果を図 4 に示す。 $T_2$  には運動性の大きさが反映されており、各結晶の運動性は crystal  $\gamma$  (*GT*) < crystal  $\beta$  (*TT*) < crystal  $\alpha$  (*GT*) であると考えられる。

さらに、降温過程において結晶化しない理由を検討するために、高分解能 NMR の一次元  $^{13}\text{C}$  スペクトルの温度依存性を観測した。 $^{13}\text{C}$  信号の帰属は  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  および HMQC (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation), HMBC (Heteronuclear Multiple

Bond Correlation) を用いて行った。図 5 において、273 K までは大きな変化は見られないが、253 K になるとイミダゾリウム環の炭素 (R2, R4, R5) や Bu1 の信号強度が明らかに小さくなる。233 K になるとほぼ確認できないほど全ての炭素がブロードになっているが、ブチル基の末端のメチル基 (Bu4) だけ依然として信号が観測されている。つまり、この温度ではカチオン内のほとんどの炭素は動きが遅くなっているが、Bu4 のみ依然として高い運動性を有していることが分かる。この現象は[C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> だけではなく、アニオンが異なる[C<sub>4</sub>mim]Br でも観察されている<sup>3)</sup>。このブチル基の各炭素の運動性の違いが結晶化を妨げている理由の一つではないかと考えている<sup>4)</sup>。

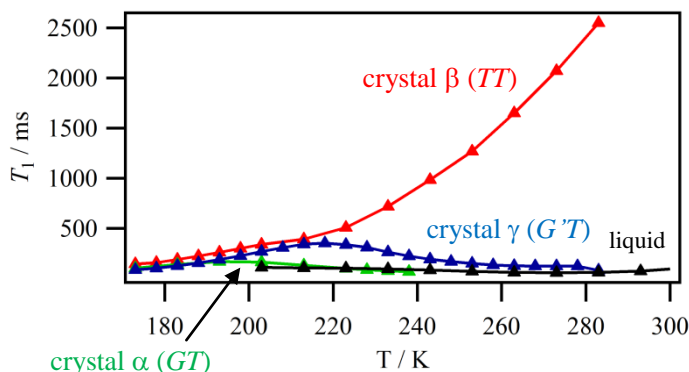


図 3  $^1\text{H}$ - $T_1$  結果

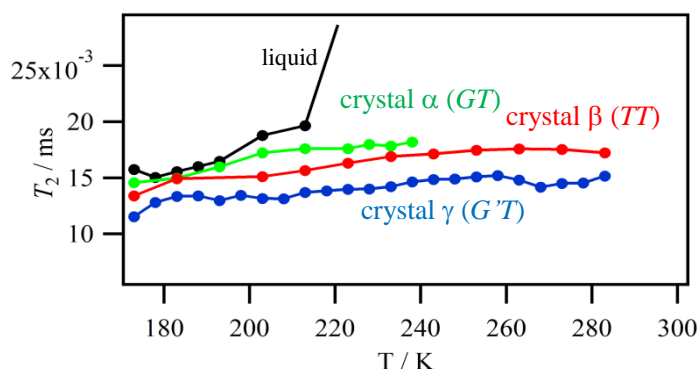


図 4  $^1\text{H}$ - $T_2$  結果

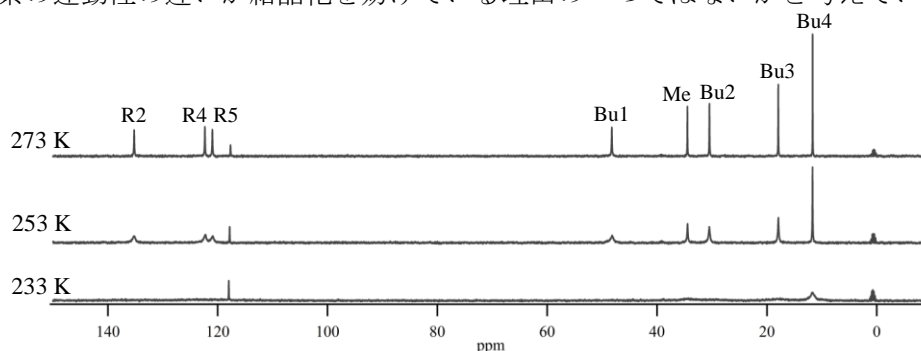


図 5 高分解能一次元  $^{13}\text{C}$  スペクトルの温度依存性

<sup>3)</sup> M. Imanari et al., *Magn. Reson. Chem.*, **2009**, 47, 67-70.

<sup>4)</sup> M. Imanari et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, 12, 2959-2967.