

NMR を用いた脂環式イオン液体の THF 溶媒中における

回転ダイナミクスの研究

千葉大院・融合理工¹,同志社大院・理工²○小口 聡¹, 藤井 幸造¹, 森田 剛¹, 遠藤 太佳嗣², 西川 恵子¹

NMR study of rotational dynamics of alicyclic-ring-cation-based ionic liquids in the THF solutions

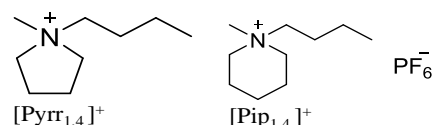
○Satoshi Koguchi¹, Kozo Fujii¹, Takeshi Morita¹, Takatsugu Endo², Keiko Nishikawa¹¹Chiba Univ. ²Doshisha Univ.

【Abstract】 Some important factors that characterize room-temperature ionic liquids (RTILs) are the variety of conformations adopted by constituent ions and their flexibility. Using *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium hexafluorophosphate ([Pyrr_{1,4}]⁺PF₆⁻) and *N*-butyl-*N*-methylpiperidinium hexafluorophosphate ([Pip_{1,4}]⁺PF₆⁻) as samples, rotational dynamics of [Pyrr_{1,4}]⁺ and [Pip_{1,4}]⁺ is compared by measuring longitudinal relaxation time (*T*₁) for ¹³C- *T*₁ and ¹³C spectra as a function of temperature in the THF solutions. Values of ¹³C- *T*₁ suggest that it is different type of dynamics between five-membered and six-membered ring. For [Pip_{1,4}]⁺, dynamics of butyl group is equal to or faster than that of ring, though for [Pyrr_{1,4}]⁺ vice versa. ¹³C spectra shows that [Pip_{1,4}]⁺ peaks are split in the low temperature area. On the other hands, [Pyrr_{1,4}]⁺ peaks are not split. Therefore, ion dynamics is dominated by relatively slow motion of the functional groups.

【序】イオン液体は 100℃以下で液体状態の塩であり、難揮発性、難燃性、高いイオン伝導性など、従来の分子性液体には見られないユニークな性質をもつ。特に、熱物性や相挙動などについては構成イオンの柔軟性や大きさ・形状が大きく影響することが明らかになっている。[1] 当研究室では近年、カチオンの環構造が柔軟な単結合のみからなる脂環式イオン液体に焦点を当て、その相挙動の解明を試みてきた。

[2] 本研究では脂環式イオン液体 [Pyrr_{1,4}]⁺PF₆⁻、[Pip_{1,4}]⁺PF₆⁻ (Fig. 1) について、183-323 K の温度範囲での ¹³C-NMR による縦緩和時間(*T*₁)測定と 1D スペクトル測定の結果より、THF 溶媒中における pyrrolidinium 環と piperidinium 環の回転ダイナミクスを比較した。

【実験】 対象試料である [Pyrr_{1,4}]⁺PF₆⁻ と [Pip_{1,4}]⁺PF₆⁻ の neat の熱的相挙動を当研究室自作の熱量計[3]を用い、温度範囲 183-373 K で測定した。対象試料の THF 溶液について NMR 測定ではカチオンの局所的な運動性の温度依存性を観察するために、プロトン共鳴周波数 400MHz の NMR、ECX400(JEOL 製) を用い、¹³C スペクトルと縦緩和時間 (*T*₁) を温度範囲 183-323 K で観測した。

Fig. 1. [Pyrr_{1,4}]⁺, [Pip_{1,4}]⁺ and PF₆⁻

【結果と考察】

・熱測定

Fig. 2 に昇温・降温速度が 20 mK s⁻¹ の熱測定の結果を示す。

どちらの試料とも 350 K 前後で結晶化、融解が観測され、ともに固体状態で複数の結晶相が観測された。ただし、[Pip_{1,4}]PF₆ は降温過程と昇温過程で観測された固相—固相変化が対応したのに対し、[Pyrr_{1,4}]PF₆ では昇温過程で複雑な固相—固相変化が観測された。

・NMR による緩和時間測定

T₁ 測定結果 (Fig. 3) より、[Pyrr_{1,4}]⁺ と [Pip_{1,4}]⁺ でブチル基の運動性はそれほど変わらないが、環の運動性に大きな違いがあることがわかった。

[Pyrr_{1,4}]⁺ では、環の運動がブチル基と同等あるいは速い

のに比べ、[Pip_{1,4}]⁺ ではブチル基より遅くなる。また、¹³C スペクトルの測定結果から [Pip_{1,4}]⁺ について 183-203 K で、環の 3 位を除く全てのスペクトルでピークの分裂を観測した。このピークの分裂は piperidinium 環の環反転によるものだと考えられるが、さらにブチル基のピークについても分裂しているのは、[Pip_{1,4}]⁺ では、環のコンフォメーションによってブチル基のコンフォメーションに影響を及ぼすからだと考えられる。

一方で [Pyrr_{1,4}]⁺ ではピークの分裂は観測されなかった。これは、環の運動がブチル基の運動より速いために、ブチル基から見れば環のコンフォメーションが平均化されていることによると推測される。

【まとめ】 [Pyrr_{1,4}]PF₆ と [Pip_{1,4}]PF₆ で、ブチル基の運動性はそれほど変わらないが、環の運動性に大きな違いがある。この違いは、ブチル基のコンフォメーション変化に対する環のコンフォメーション変化のエネルギーが [Pyrr_{1,4}]PF₆ と [Pip_{1,4}]PF₆ で異なるからだと示唆される。以上から、イオン液体のカチオンのダイナミクスにおいて遅い運動の状態が、速い運動の状態に影響を及ぼしているということが考えられる。この結論は、報告されている量子化学計算の結果とも一致する。[4]

【参考文献】

- [1] T. Endo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 9201.
- [2] Y. Shimizu, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **119** (2015) 12552
- [3] T. Endo, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 1775.
- [4] T. Endo, *et al.*, *J. Phys Chem B*, **120** (2016) 10336.

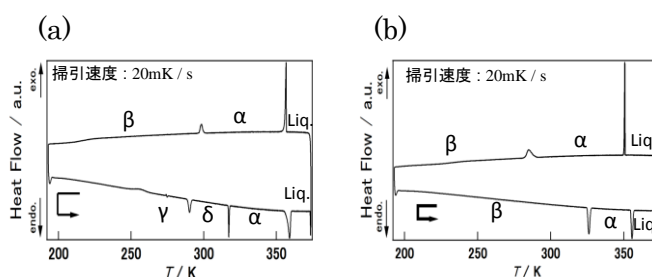


Fig.2. Calorimetric curve for (a) [Pyrr_{1,4}]PF₆ (b) [Pip_{1,4}]PF₆

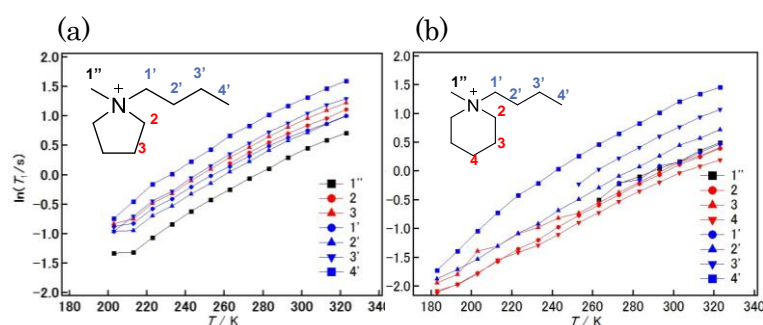


Fig. 3. ¹³C-T₁ values for (a) [Pyrr_{1,4}]PF₆ (b) [Pip_{1,4}]PF₆ in THF