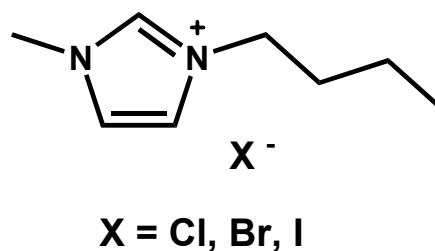


磁場勾配 NMR 法によるイオン液体 (bmimX) 溶液の拡散測定

(千葉大院・自然科学¹, 横浜国大・分析セ², 日本電子(株)応研³, 千葉大分析セ⁴)
 ○石原晋次¹, 中越雅道², 内海博明³, 今成司⁴, 関宏子⁴, 西川恵子¹

【序】イオン液体は、イオンから構成されているにもかかわらず常温付近で安定な液体となる物質であり、低融点、不揮発性並びに高いイオン伝導性など優れた特徴があり、電気化学やグリーンケミストリーなどの分野を中心に応用研究が盛んに進められている。しかしながら、イオン液体の融点を決定付ける構造的要因や、イオン液体の物性を特徴づける液体構造の解明といった基礎的な問題への解答は、まだ明らかにされていない。演者らは、bmimX を溶質とした種々の溶液中でのカチオン及びアニオンの動的挙動に着目することとした。なぜなら、bmimX は親水基と疎水基を併せ持つ構造であり、ミセルや会合体を形成する可能性が高く、溶液化学においても興味深い対象となるからである。本研究では、D₂O、CD₃CN 及び CD₃OD 溶液中の bmimX の併進ダイナミクスについて NMR で検討した。

【実験】イオン液体溶液のカチオンと溶媒の運動性を評価するために、磁場勾配 (PFG) NMR による拡散係数測定を行った。イオン液体は、結晶構造¹⁾及び液体のエンタルピー的性質²⁾が調べられている 1-butyl-3-methylimidazolium 塩 (bmimX) を用いた。まず、[bmim]⁺ の拡散係数は、*J*変調の影響を少なくするため N-CH₃ 基の ¹H シグナルから求めた。一方、溶媒の拡散係数は、試料に bmimX と等モル程度の軽溶媒を添加し、そのシグナルから求めた。測定は、D₂O、CD₃CN 及び CD₃OD 溶液中で 0.01~3 M の各濃度において 30°Cで行った。Br⁻ については、同一の溶液条件で ⁸¹Br-NMR 測定を行い、その半値幅から横緩和時間(*T*₂)について算出しアニオンの運動性を評価した。



【結果と考察】図 1,2 に bmimBr 溶液の拡散係数測定の結果を示した。[bmim]⁺ は、濃度の減少に伴って拡散が速くなる傾向であったが、水溶液だけが低濃度領域で拡散が遅くなる現象が見られた。すなわち、溶液粘度低下によって拡散係数が大きくなるという一般的な現象とは異なる結果が得られた。一方、溶媒の拡散係数と Br⁻ の *T*₂については、特異な現象は観測されなかった (図 3)。また、CD₃CN 並びに CD₃OD 溶液で、水溶液に見られた現象は観測されないことから、水と[bmim]⁺の特異な作用であると考えられる。Goldammer 並びに Hertz によると、希薄水溶液下では溶質との水和による cage 効果³⁾により運動性が低下すると予想されており、今回の水溶液での特異な現象は[bmim]⁺の cage 構造形成が寄与していると推察した⁴⁾。講演ではその詳細について述べるとともに、bmimCl 並びに bmimI 水溶液についての結果も考察する予定である。

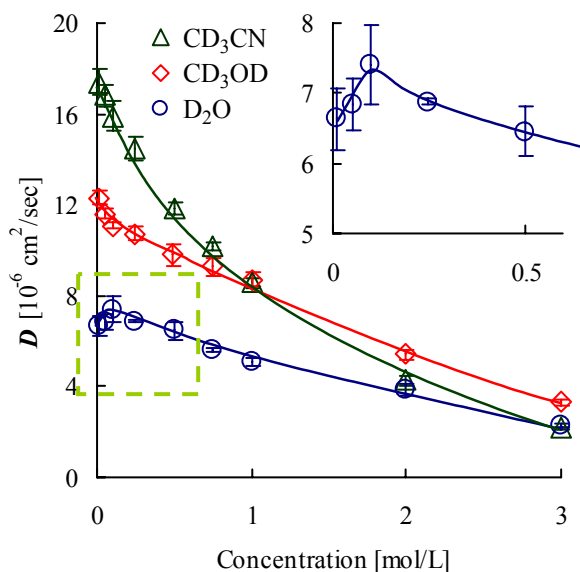


図1 bmimBrにおける各種溶液、各濃度での[bmim]⁺の拡散係数 D

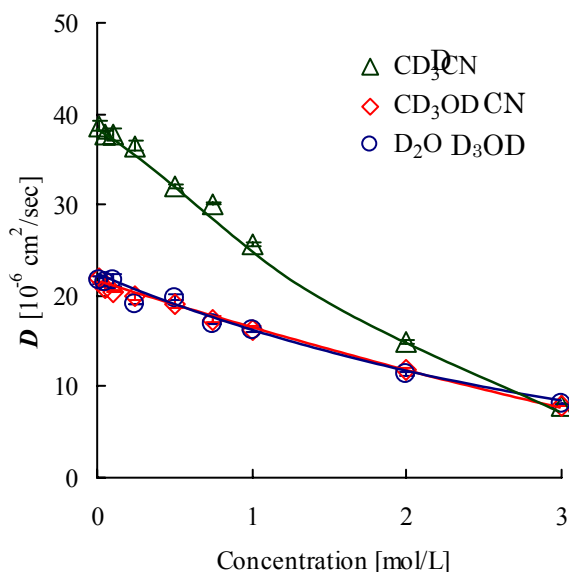


図2 bmimBrにおける各種溶液、各濃度での溶媒の拡散係数 D

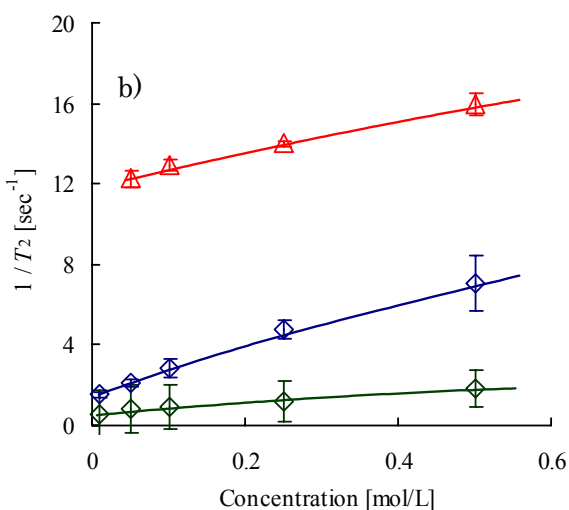
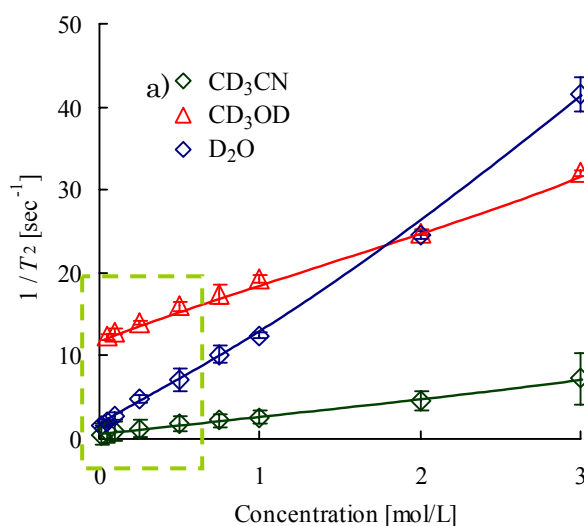


図3 bmimBrにおける各種溶液、各濃度での⁸¹Br核の横緩和時間 T^2
a) 0.01 - 3M の全体図、b) 0.01 - 0.5M の拡大図

【参考文献】

- 1) S. Saha, S. Hayashi, A. Kobayashi, and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **32**, 740-741 (2003); J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **14**, 1636 (2003).
- 2) H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh, Y. Koga, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19451 (2004); K. Miki, P. Westh, K. Nishikawa, Y. Koga, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 9014 (2005).
- 3) E.V.Goldammer, H.G. Hertz, *J. Phys. Chem.* **74**, 3734 (1970).
- 4) M. Nakakoshi, S. Ishihara, H. Utsumi, H. Seki, Y. Koga, K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, in press.