

ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-12. イオン液体の並進・回転ダイナミクス (NMR)

概要（200字以内）

イオン液体は反応媒体として広く注目されているが、物理化学的な研究はまだスタートしたばかりである。純液体の並進ダイナミクスには系統的な研究があるが、回転についてはまだ始まったばかりであり、 ^2H を用いた信頼性のある研究が待たれる。イオン液体中の溶質の回転ダイナミクスの NMR 研究例は、重水の回転運動と H/D 交換反応との相関を扱ったもののみであり、今後の発展が期待される。

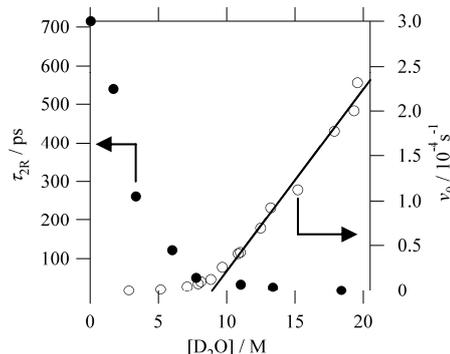


図 [bmim][Cl] 中における重水の回転相関時間 τ_R 及び H/D 交換反応速度 v_0 の水濃度依存性

現状と最前線

イオン液体は新規な反応溶媒として広く注目を集めている。様々な応用例が報告されているが、カチオンの形状及びアニオンサイズがどのようにイオン液体の物性や反応溶媒としての特性をになっているのか、基礎物理化学的な研究はまだ、始まったばかりである。これらの問題に対し、特定領域研究「イオン液体の科学」がスタートしている。ここでは、イオン液体中での溶媒イオン及び溶質の並進・回転ダイナミクスについて、主に NMR を用いた研究例における現状と最前線について述べる。

NMR は原子核を区別できるために、イオンでも中性分子でも並進・回転ダイナミクスを研究することができる非常に優れた手法である。純液体における並進拡散係数の NMR 研究については系統的な研究が行われている。パルス磁場勾配法を用いて、広い温度範囲でアニオン依存性、イミダゾリウムカチオンの炭素鎖長依存性、カチオンの種類による依存性が報告されている。どのイオン液体においても、よりサイズの小さなアニオンの方がより大きなカチオンよりも小さな拡散係数を持つという、特異な傾向を示している。これは、アニオンの方がより深いクーロンポテンシャル内にあるためであると説明されている。

イオン液体の特徴として、カチオンが非対称的な形状をしていることが、その低い融点に関係していると考えられており、非対称性に敏感な回転運動性の理解が重要である。カチオンの回転については系統だった NMR 研究はなく、2, 3 の ^{13}C の縦磁化緩和時間測定を用いたイミダゾリウムカチオンの回転ダイナミクスの研究例があるのみである。その他の手法として、色素分子の溶媒和ダイナミクスや誘電緩和測定による回転ダイナミクスの研究例はあるが、

カチオンの配向に言及することは難しい。最近、筆者らは重水素化したイミダゾリウムカチオンの回転ダイナミクス測定に成功している。²H核の緩和機構は回転運動を反映しているため、イミダゾリウム骨格とアルキル基の各原子の運動性を分離することができる。イオン液体中において、アルキル基が異なるコンフォメーションを取っているという構造解析の報告があり、構造論と運動論との融合が可能になると期待される。

イオン液体を反応溶媒として用いるときの問題点として不純物がある。イオン液体の並進・回転ダイナミクスは、中性分子がわずかに溶解しただけでも大きく変化する。特定領域研究「イオン液体の科学」においても、不純物として問題となる水や酸・塩基を十分にとり除いた共通サンプルの必要性を議論し、実際に高純度の試料を大量に発注し、班員全員で共通のロットの試料を用いて、データの標準化を目指した研究が進められている。

イオン液体中の溶質の回転についてNMRを用いた研究例は、我々の重水の回転運動とその反応性との相関の研究があるのみである。重水分子の回転ダイナミクスはアニオンサイズに強く依存し、最も小さなCl⁻によって溶媒和された孤立重水分子の回転運動の抑制及び反応性の不活性化が起こっている。このように、溶質の反応性はイオン液体の作るクーロン場に強く依存しており、相互作用の強さをよく反映する回転ダイナミクスと反応性との関係を調べる研究は今後ますます重要になると考えられる。

これらの純液体及び溶液の並進・回転ダイナミクスは、イオン液体中におけるイオン-イオン間、イオン-分子間の相互作用に依存し、動的液体構造によって決定付けられる。NMRの特徴として、種々のパルスシーケンスを利用したNMR測定によって原子間の距離情報を得ることができることが挙げられる。中性子散乱やX線散乱では観測の難しいミクロな液体構造を知ることが可能であり、非常に発展性のある分野である。

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

カチオンの回転ダイナミクスについて、アニオンサイズを変えた系統的な研究の実現が望まれる。特に、カチオン中のアルキル鎖が液体構造を決める鍵をにぎっているとの報告があるため、NMRによって各原子サイトごとの運動性と液体構造や物性との相関が明らかにされるであろう。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

グリーンで新規な反応溶媒として期待されているイオン液体が、これまでの有機溶媒にとって代わることが望まれる。さらに、NMRによるダイナミクスや、量子化学計算、MDシミュレーションといった分子レベルでの研究手法によって、イオン液体中での反応機構の解明が期待される。

キーワード

並進拡散、回転相関時間、核磁気共鳴、イオン液体、クーロン場

(執筆者： 若井 千尋)