

イオン液体中における常磁性分子の回転拡散

(東工大院理工) 三宅祐輔, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦

【序】イオン液体は 90 年代初頭から注目された始めた新規な溶媒で、イオンからなる物質でありながら融点が室温付近まで下がっていること、蒸気圧が無いこと、粘性が非常に高いことなど、多くの特徴を持っている。近年、このような特徴の起源をさぐる研究が数多く報告されている。本研究は、高い粘性に注目し、高粘性環境におかれた溶質分子の拡散運動の理解を目指している。溶質が常磁性種の場合、EPR 分光法で選択的に溶質の観測ができる。我々はこれを利用し、ラジカルや遷移金属イオンを溶質に見立てた回転観測^[1]や光励起三重項分子を溶質とした時間分解 EPR 法によるマイクロ秒台の低速回転の観測^[2]を行い、主に回転の情報収集を行っている。今回は、nitroxyl 系ラジカルの回転の粘度依存性を詳細に調べ、イオン液体中の溶質周辺の溶媒環境を議論する。

【実験】図 1 のような nitroxyl と類似した Carbonylproxyl をアニオンとする [Bmim][CProxyl] を種々アニオンと Bmim からなるイオン液体に溶解し、CProxyl 溶液を得た。これにより、カチオンについては溶液への不純物混入を最小限に抑えた。溶液の水分は真空ポンプで除き、サンプル管を封じきった。EPR 測定は X-band パルス EPR 分光器 (Bruker ESP580)^[1,2] を用いた。[Bmim][CProxyl] は、市販のイオン液体 [Bmim][Br] に対し CProxyl の銀塩による塩交換反応で合成した。

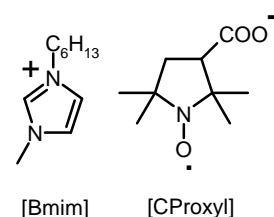


図 1 常磁性イオン液体 [Bmim][CProxyl]

【結果と考察】図 2 は [Bmim][TFSI] に希釈した CProxyl の EPR スペクトルである。イオン液体中の CProxyl は NO 基に不対電子があり、ESR には N 核スピンによる 3 重分裂 (15.2 G) が見られる。通常の低粘度溶媒中では、高速の回転運動によって 3 本の強度比が等しくなる。一方、イオン液体中では高い粘性のため回転が遅くなり、3 本の強度比が回転速度を反映して異なっている。この強度比を Kivelson の緩和理論に従って解析することで、CProxyl の回転速度を見積もることができる。様々な温度や試料で強度比を測定し、回転速度を見積もったところ、回転速度に温度依存性が見られた。従って、アレニウス

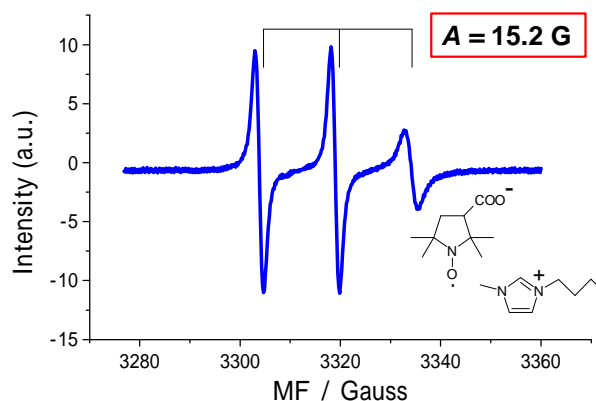


図 2 常磁性イオン液体 BmimCProxyl を BmimTFSI 中に溶解して得た CProxyl の ESR スペクトル。

プロットから回転の活性化エネルギーおよび頻度因子を決定した。また、各溶媒の粘度の温度依存性を測定し、Stokes-Einstein-Debye の式に粘度を代入することで回転速度を計算し、その活性化エネルギーおよび頻度因子も決定した。表 1 にはイオン液

表 1 回転運動の活性化エネルギー / kJ mol^{-1}

	BmimTFSI	BmimBF ₄	BmimPF ₆	Ethylene glycol	mineral oil
CProxyIH (EPR)	31.0 ± 1.3	30.4 ± 1.0	35.9 ± 0.7	32.8 ± 2.0	29.7 ± 1.5
CProxyI ⁻ (EPR)	32.0 ± 2.1	32.6 ± 0.7	33.5 ± 1.5	-	-
粘度と理論式	29.5 ± 0.5	40.6 ± 0.9	44.5 ± 0.7	34.1 ± 0.3	45.0 ± 0.5

体および通常有機溶媒中で決定した活性化エネルギーをまとめた。頻度因子についてはいずれも 30 程度で、大きな差異は見られなかった。表 1 で特徴的なのは、[Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆]および mineral oil 中で粘度から求めた値とEPR から決定した値の間に 10 kJ mol^{-1} 程度の大きな差があることである。実験では、比較としてCProxyIがプロトン化した電気的中性ラジカルCProxyIHについても観測し、溶質の電荷の有無が回転に及ぼす影響を探したが、どの溶媒でも電荷の有無は影響しないことがわかった。

粘度および Stokes-Einstein-Debye の式から求めた回転パラメータが EPR による値を再現しないのは、いずれも粘度の高い溶媒中であった。従って、拡散定数に修正^[3]を加えた回転の理論式

$$t_c = \frac{4pr^3}{3k_b} \left(\frac{h}{T} \right)^t$$

を導入する。図 3a は、[Bmim][PF₆]試料に対して様々な温度で測定した粘度とEPR で決定した t_c の相関をとったもので、傾きから $t = 0.82$ を得た。同様の解析を各種試料で行い t を決定した。図 3b は得られた t を溶媒粘度に対してプロットしたものである。Stokes-Einstein-Debye の式が成り立つのは 50cp 以下の低粘度溶媒 ($t = 1$) であり、それ以上では明らかに成り立っていない。この結果は、

50cp 以上の高粘度溶媒中で回転する際、粘性から想定される摩擦を感じないことを示唆する。同じ高粘度溶媒でもイオン液体 ([Bmim][BF₄]、[Bmim][PF₆])に比べ、mineral oil 中の t は小さい。これはイオン液体中の溶媒和環境が通常の有機溶媒と異なる可能性を示しており、興味深い。

Reference [1] A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, Chem.Lett., 2004, 33, 1464. [2] A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, Mol.Phys., 2006, 104, 1573. [3] M. Kanakubo et al., J.Phys.Chem.B, 2007, 111, 2062.

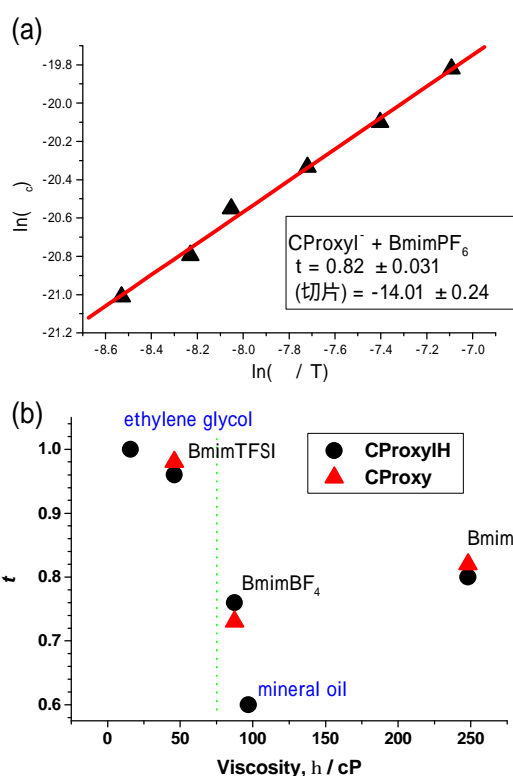


図 3 (a) [Bmim][PF₆] 中での回転と粘度、温度の相関 (b) t の溶媒粘度依存性