

イオン液体中における溶質回転拡散の異常性 -マクロな粘性による解釈とその限界-

(東工大院¹理工,²生命理工) 三宅祐輔¹, 岩間真木¹, 秀森丈寛¹, 赤井伸行¹, 河合明雄¹, 渋谷一彦¹, 小口真一², 北爪智哉²

【序】イオン液体は、カチオンとアニオンのみから構成される常温付近で液体状態である物質であり、1990年代初頭に発見された。きわめて蒸気圧が低い、電気伝導性が高い、粘性が高い、などの特徴を持つ。このような特性の起源を探るための1つとして、溶質の拡散に関する知見が重要であり、近年様々な研究成果が報告されている。本研究は、イオン液体の高い粘性に注目し、高粘性環境におかれた溶質分子の回転運動の理解を目指した。溶質として用いた常磁性種を選択的に観測でき、溶質の液体中での回転運動を追跡できる CW EPR 法を利用して、イオン液体中における溶質分子の回転ダイナミクスの評価を行った。

【実験】溶質は nitroxide ラジカル CProxyI^[1]を用いた。また、溶質の電荷の有無が回転に及ぼす影響を調べるために BmimCProxyI^[1]を新規に合成し、これを溶質に用いた。溶媒としては、Bmim⁺をカチオンに持つイオン液体 BmimPF₆, BmimBF₄, BmimCF₃SO₃, BmimTFSI^[2]を用いた。これにより溶液中のカチオンは Bmim⁺のみにでき、測定系の成分を単純化す

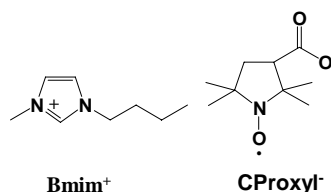


図 1 常磁性イオン液体 BmimCProxyI

ることができた。溶液は3日間真空条件下で freeze-pump-thaw サイクルを行って水分を除き、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)を用いた。

【結果と考察】図2は BmimTFSI に希釈した BmimCProxyI の EPR スペクトルである。CProxyI⁻には NO 基に不対電子があり、EPR スペクトル中に ¹⁴N 核スピンによる3重分裂が見られる。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が、高粘度溶媒中では回転が遅くなり回転速度を反映して強度比が異なる。この強度比を回転相関時間 τ_c に関する Kivelson の式

$$\tau_c^{obs} = 6.0 \times 10^{-10} \{ (h_0/h_{-1})^{1/2} + (h_0/h_1)^{1/2} - 2 \} \Delta H_{pp}(0) \quad (1)$$

に基づいて解析することで、CProxyI⁻ の τ_c^{obs} を見積もった。強度 h_1 , h_0 , h_{-1} , 線幅 $\Delta H_{pp}(0)$ は図2に示す。様々な温度で τ_c の測定を行い、Arrhenius 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 η の温度依存性を測定し、Stokes-Einstein-Debye (SED) の式

$$\tau_c^{calc} = \frac{4\pi r^3 \eta}{3k_B T} \quad (2)$$

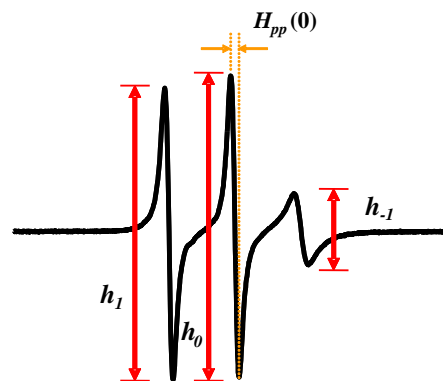


図 2 BmimTFSI 中の BmimCProxyI の EPR スペクトル (295 K)

に代入することで τ_c^{calc} を計算し、その活性化エネルギー E_a を決定した。ここで、 T は絶対温度、 r は溶質の半径、 k_B は Boltzman 定数を示す。BmimPF₆ や BmimBF₄, BmimCF₃SO₃ 中では τ_c の実測の場合と SED の式と η からの予測値で 10 kJ/mol 程度異なった。また, CProxylH と CProxyl に関する結果を比較したが、溶質の電荷の有無はどの溶媒においても Arrhenius パラメータには影響しないことがわかった(表 1)。

粘度および SED 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。そこで修正 SED の式

$$\tau_c^{obs} = \frac{4\pi r^3}{3k_B} \left(\frac{\eta}{T} \right)^t \quad (3)$$

を導入し、SED の式からのずれをパラメータ t で評価した。図 3(a) は各サンプルに対して各温度 T で測定した粘度 η と EPR で決定した τ_c の相関であり、傾きからパラメータ t を決定した。図 3(b) は得られた t を溶媒の粘度 η に対してプロットしたものである。有機溶媒である OTP (= *o*-terphenyl), SALOL (= phenyl-salicylate), *t*-BuOH (*tert*-butanol)^[3] 中では粘度 η の値に関わらず、 $t = 1$ となり SED の式が成り立っている。一方、イオン液体に関しては、SED の式が成り立つのは 50 cP 以下の低粘度溶媒 BmimTFSI 中のみ

であり、それ以上の高粘度溶媒中では $t = 0.8$ 程度であり、明らかに成り立っていない。このことは、50 cP 以上の高粘度イオン液体中において回転する際、溶質は粘度から想定される摩擦を感じていないことを示している。討論会では更に、異なるカチオンを持つイオン液体を溶媒として用いることで溶質周辺の環境を変化させ、回転に及ぼす影響について議論する予定である。

[1] CProxyl;3-carboxyl-2,2,5,5-tetramethyl-1-oxyl

[2] Bmim;1-butyl-3-methylimidazolium, TFSI; bis(trifluoromethylsulfonyl) imide

[3] L. Andreozzi *et al*, *Europhys. Lett.*, **38** (9), 669 (1997), L. Andreozzi, M. Bagnoli, M. Faetti, M. Giordano, *J. Non-Crys. Sol.*, **303**, 262 (2002), Y. Margalit, *J. Chem. Phys.*, **55**, 7, 3072 (1971)

	BmimTFSI	BmimCF ₃ SO ₃	BmimBF ₄	BmimPF ₆
CProxylH (EPR)	30.7 ± 2.3	27.8 ± 1.0	30.4 ± 1.0	35.7 ± 0.6
CProxyl (EPR)	31.8 ± 2.1	-	29.4 ± 1.0	33.5 ± 1.5
SEDの式	29.5 ± 0.5	34.4 ± 0.04	40.6 ± 0.9	44.5 ± 0.7

表 1 回転運動の活性化エネルギー [kJ/mol]

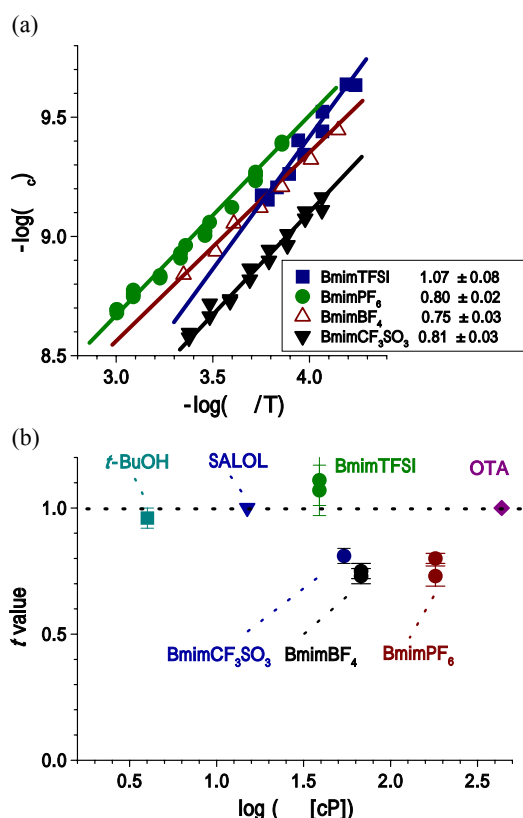


図 3 (a) τ_c^{obs} と T, η の相関 (b) t の η 依存性