

イオン液体中におけるラジカル種の回転異方性の評価

(東工大 理工*, 生命理工**) ○三宅祐輔*, 荒牧龍太*, 岩間真木*, 赤井伸行*, 河合明雄*, 渋谷一彦*, 小口真一**, 北爪智哉**

【序】 イオン液体はカチオン、アニオンのみから構成される常温付近で液体状態をとる物質であり、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とで新規の溶媒としての活用が期待される。溶媒の利用において溶質の並進や回転といった基本ダイナミクスの情報が重要であると考えられる。これまで、代表的な高粘度イオン液体 BmimPF_6 , BmimBF_4 [1] 中において、nitroxide ラジカル溶質が Stokes-Einstein-Debye の式に従わず、粘度で予測されるよりも低い摩擦しか感じずに回転することが示されている [2]。本研究は nitroxide ラジカル溶質の回転に異常性をもたらすイオン液体と溶質の相互作用についてより深く理解することを目的とした。CW EPR 法で nitroxide の回転異方性を調べ、イオン液体中における溶質の回転および溶質・溶媒間の相互作用の方向性に関する議論を行う。

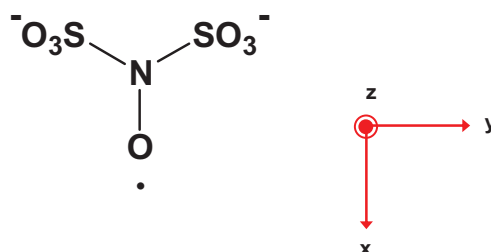


図 1 nitroxide ラジカル PADS
(= peroxyalanine disulfonate)

【実験】 溶質は nitroxide ラジカル PADS (図 1) を用いた。これは、PADS が ^1H 核スピンの影響を持たないため、他の nitroxide ラジカルと比較して EPR スペクトルの定量解析が正確となるためである。回転の異方性について、3 方向の分子軸 (図 1) のうち y 軸を主軸にとり、y 軸方向の回転を //, それとは垂直な方向を \perp と示し、2 方向に関する回転に関する解析を行った。イオン液体は、真空中約 320 K 下に 3 日間置くことで水分を除いた後、PADS を溶解、ろ過し、2 mM 以下の溶液を調整して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。

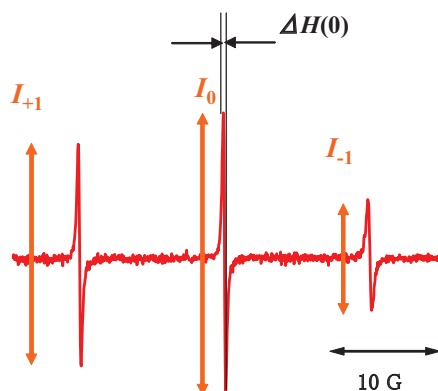


図 2 BmimBF_4 中の PADS の CW EPR スペクトル (295 K)

【結果と考察】 図 2 は BmimBF_4 に希釈した PADS の CW EPR スペクトルである。Fremy 塩には NO 基があり、EPR スペクトル中に ^{14}N 核スピンのによる 3 重分裂が見られる。低粘度溶液中では、高速の回転運動により 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、各回転軸周り回転速度の違いを反映して強度比が異なる。

これらの強度比を線幅 $\Delta H(0)$ に関して知られる関係式

$$B = \frac{1}{2} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} - \sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} \right)$$

$$C = \frac{1}{2} \Delta H(0) \left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{+1}}} + \sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} - 2 \right)$$

$$\tau_{\perp} = 7.3 \times 10^{-6} [T^{-1} s] B + 1.7 \times 10^{-6} [T^{-1} s] C$$

$$\tau_{\parallel} = -\frac{6.2B - 0.18C}{25B + 5C} \tau_{\perp}$$

に基づいて解析することで Fremy 塩の回転相関時間の 2 成分 τ_{\perp} , τ_{\parallel} を決定した。

式中の強度 I_{+1} , I_0 , I_{-1} , 線幅 $\Delta H(0)$ は図 2 に示した。図 3 は BmimBF₄ 中において温度変化を行った際の τ_{\perp} と τ_{\parallel} の関係を示した。

その結果, その比は温度によって変化せず一定となり, τ_{\parallel} は τ_{\perp} のおよそ 3 倍程度の回転時間を要することがわかった。他のイオン液体に関しても同様に測定したところ(表 1), 粘度, 構造, 温度に関わらず, いずれのイオン液体中においても 3 倍程度主軸(\parallel)方向の回転が速いことが明らかとなった。

次に, 分子の形状から予測される回転異方性が実測と合うか検討するため, 対称こま型回転体の回転相関時間を決定する式

$$\tau_i^{calc} = \frac{4\pi r_{\parallel}^3}{3k_B} \sigma_i \left(\frac{\eta}{T} \right) \quad (i = \perp \text{ or } \parallel)$$

に基づき, τ_i^{calc} を計算した。式中 r_{\parallel} は主軸周りの回転半径, k_B は Boltzman 定数, σ_i ($i = \perp$ or \parallel) は回転体のサイズにより決まる定数を示す。この計算によれば $\tau_{\perp}^{calc}/\tau_{\parallel}^{calc}$ の値は 1.3 となり実測の 3 よりもかなり小さな値であった。このことから, イオン液体中では PADS の分子サイズで予測されるよりも主軸周りの回転が垂直方向よりも容易であることが示された。これは, PADS の SO₃ 部分とイオン液体のカチオン間のクーロン相互作用により, 回転の垂直方向において生じる摩擦が主軸方向に比べて大きくなり, τ_{\perp} が遅くなるためであると考えられる。

[1] Bmim; 1-butyl-3-methylimidazolium, Tf₂N; bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, Py₁₄; 1-butyl-1-methylpyrrolidinium

[2] Y. Miyake *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 124 (2009)

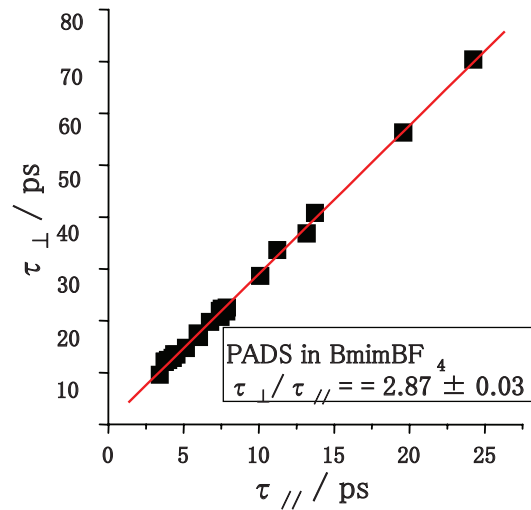


図 3 BmimBF₄ 中における τ_{\perp} - τ_{\parallel} プロット
($T = 275 \sim 320$ K)

	$\tau_{\perp} / \tau_{\parallel}$	η (298 K) / cP
EmimBF ₄ [1]	2.8	28
BmimCF ₃ SO ₃	2.7	49
N ₃₁₁₁ Tf ₂ N [1]	3.0	51
EmimEtOSO ₃	2.8	54
Py ₁₄ Tf ₂ N [1]	2.9	78
BmimBF ₄	2.9	87
BmimCH ₃ OSO ₃	2.7	169
BmimPF ₆	2.7	297

表 1 イオン液体中における PADS の回転異方性

Emim; 1-butyl-3-methylimidazolium, N₃₁₁₁; *N, N, N*-trimethyl-*N*-propylammonium