

## 2B13

### イオン液体中における常磁性溶質の回転異方性に関する EPR 分光 -特に溶質・溶媒間相互作用に着目して-

(東工大院 理工\*, 生命理工\*\*) ○三宅祐輔\*, 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る。その組み合わせにより電気伝導性・粘性等の物性を幅広くコントロールできることから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は溶質・溶媒間相互作用や溶質の並進・回転といった基本ダイナミクス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<sub>6</sub>, BmimBF<sub>4</sub>[1]中において、nitroxide ラジカル溶質の回転が 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拡散することが示されている[2]。本研究では nitroxide ラジカルを溶質とした回転で異常をもたらすイオン液体と溶質の相互作用を、より深く理解することを目的とした。Nitroxide ラジカルの CW EPR スペクトルを解析することで、超微細構造定数  $A$  および回転異方性決定し、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異方性に関する議論を行う。

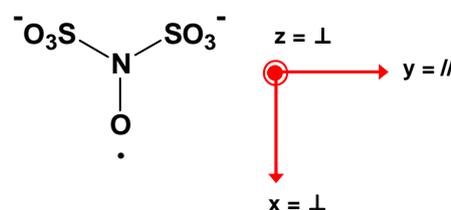


図 1 PADS (= peroxyaniline disulfonate) ラジカル

【実験】 溶質には nitroxide ラジカルの一種である PADS (図 1)を用いた。PADS が <sup>1</sup>H 核スピンの影響を持たないため、他の H 原子を含む nitroxide ラジカルと比較して EPR スペクトルの定量解析が容易になるためである。イオン液体は、真空中約 320 K に 3 日間放置することで水分を除き、PADS を溶解、ろ過し、2 mM 以下の溶液を調整してサンプル管内に封入した。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 BmimPF<sub>6</sub> 中に希釈した PADS の CW EPR スペクトルである。PADS には NO 基があり、EPR スペクトル中に <sup>14</sup>N 核スピンによる 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、各分子軸周りの回転速度の違いを反映して強度比が異なる。本研究では、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等価な ⊥ と示し、2 方向の回転に関する解析を行った。EPR スペクトルを以下の式[3]

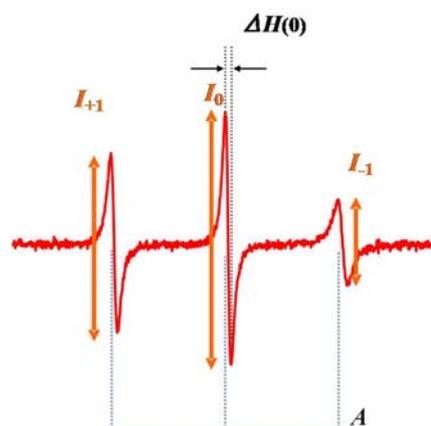


図 2 BmimPF<sub>6</sub> 中の PADS の CW EPR スペクトル (295 K)

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

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

に基づいて解析することで、回転相関時間の2成分  $\tau_{\perp}$ ,  $\tau_{//}$  の比である回転異方性の値  $N = \tau_{\perp} / \tau_{//}$  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。また、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

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

に基づき、 $\tau_i^{calc}$  を計算した。式中  $r_{//}$  は主軸周りの回転半径、 $k_B$  は Boltzman 定数、 $\sigma_i$  は回転体のサイズにより決まる定数を示す。各イオン液体および有機溶媒

*N*-methylimidazole 中において EPR スペクトル解析より決定した  $N$  値と対称こま型回転体に関する計算値の結果を表1にまとめた。有機溶媒 *N*-methylimidazole 中において  $N=2.1$  となり計算結果  $N=1.8$  と近い値を示した。一方、イオン液体中で測定した値は  $N=3\sim5$  となり、計算値より高い値を示した。これはイオン液体中では 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を示す。PADS では、 $\text{SO}_3$  部分とイオン液体のカチオン間にクーロン力が働くと考えられる。この場合、垂直まわりの回転に力が働かないが垂直方向においては摩擦が大きくなり、このために  $\tau_{\perp}$  が遅くなると考えられる。

また、EPR スペクトルの分裂幅より超微細構造定数  $A$  を決定した (図2)。 $A$  値は nitroxide ラジカルの N 原子上の電子スピン密度に比例する。これまでイオン液体中において nitroxide ラジカル ATEMPO[1] の  $A$  値が、溶媒の極性を表す指標である  $E_T(30)$  値に良い相関を示すことが報告されている (図3) [4]。一方、PADS 溶質の  $A$  値は  $E_T(30)$  の値に関わらず、ほぼ一定値を示している。これは PADS 溶質の NO 部位に対する溶媒相互作用があまり大きくない可能性を示唆している。

[1] Bmim; 1-butyl-3-methylimidazorium,

Emim; 1-ethyl-3-methylimidazorium,

Tf<sub>2</sub>N; bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, N<sub>3111</sub>; *N, N, N*-trimethyl-*N*-propylammonium

Py<sub>14</sub>; 1-butyl-1-methylpyrrolidinium, ATEMPO; (4-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidine)oxyl

[2] Y. Miyake *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 124 (2009) [3] S. A. Goldman *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **56**, 716 (1972)

[4] A. Kawai *et al.*, *Chem. Lett.*, **33**, 1464 (2004)

表1 各溶媒中の PADS の  $N$  値と対称こま型回転体に関する  $N$  の計算値の比較

	$N = \tau_{\perp} / \tau_{//}$
PyTf <sub>2</sub> N	3.0 ± 0.6
N <sub>3111</sub> Tf <sub>2</sub> N	3.1 ± 0.2
BmimTf <sub>2</sub> N	3.4 ± 0.4
EmimBF <sub>4</sub>	3.5 ± 0.2
BmimBF <sub>4</sub>	3.6 ± 0.2
DEME Tf <sub>2</sub> N	3.7 ± 0.3
EmimEtOSO <sub>3</sub>	4.0 ± 0.3
BmimPF <sub>6</sub>	4.2 ± 0.5
DEME BF <sub>4</sub>	4.7 ± 0.2
BmimCH <sub>3</sub> OSO <sub>3</sub>	5.0 ± 0.1
<i>N</i> -methylimidazole	2.1 ± 0.3
対称こま型回転体に関する計算値	1.8

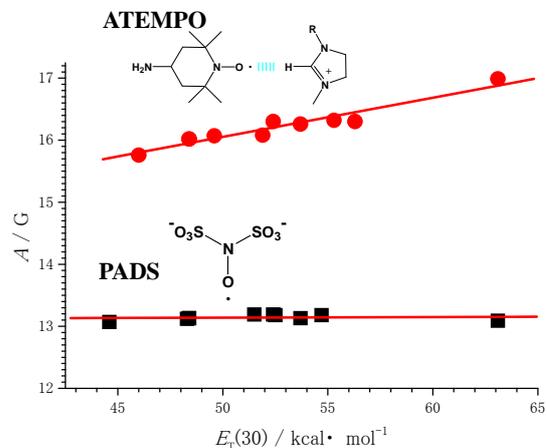


図3  $A - E_T(30)$ プロット (●; ATEMPO 溶質, ■; PADS 溶質)