

溶質分子の回転緩和時間からみたイオン液体の不均一構造

(同志社大院・理工* , 同志社大・理工**)

○ 藤井香里* , 八坂能郎** , 上野正勝** , 木村佳文*,**

Heterogeneous structure of ionic liquids viewed from the rotational relaxation times of solutes

(Department of Applied Chemistry, Graduated School of Science and Engineering, Doshisha Univ*

Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Faculty of Science and Engineering,
Doshisha Univ**)

○Kaori Fujii* , Yoshiro Yasaka** , Masakatsu Ueno** , Yoshifumi Kimura***

【序】

イオン液体は常温で液体として存在できる塩であり、カチオンとアニオンの組み合わせにより様々な特徴をもつ。特にカチオンにアルキル鎖長の長いイオン液体は、溶液中で構造不均一性を持つことがわかっている¹⁾。カチオンの持つアルキル鎖長が長くなると、アニオンとカチオン間の強固な静電相互作用を壊さないように、また極性領域の連続性を保つように無極性領域が集まり、不均一構造が形成される。溶質分子の回転ダイナミクスは、分子の存在するマイクロな環境に大きく影響され、特にイオン液体中での回転ダイナミクスは、上に述べた構造不均一性を反映することがわかってきた。これまでにイオン液体に様々な分子を溶かし、種々の測定から回転ダイナミクスの研究がなされてきた。我々の研究グループでは、非常に小さい分子である CO を溶質分子に使い、NMR を用いて回転緩和時間を評価したところ、回転緩和時間がイオン液体のアルキル鎖長に依存して変化し、無極性領域でのダイナミクスが強く反映されることが分かった²⁾。

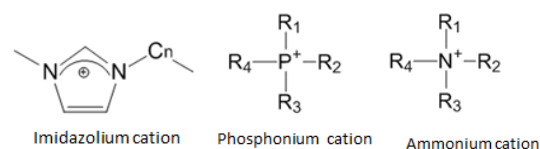
本研究では、CO でみられた興味深い現象が、分子のサイズや性質にどのように影響されるのかを明らかにするために、CO₂ とアントラセンを用い、さらに検討を進めた。カチオンに異なるアルキル鎖長を持つイオン液体中での NMR、蛍光異方性の時間変化の測定よりそれぞれの回転緩和時間を測定し、イオン液体の不均一構造が溶質分子の回転ダイナミクスにどのように反映されるのかを比較・検討した。

【実験】

1. NMR による CO₂ の回転緩和時間の評価

Fig.2 に示すように NMR チューブ中で、酸素を同位体変換したギ酸ナトリウムを熱分解することで C¹⁷O₂ を調製し、イオン液体中での NMR 測定を行った。反転回復法により ¹⁷O の縦緩和時間 T₁ を決定し、文献の QCC の値³⁾を用いて CO₂ の回転緩和時間を計算した。

Cation



Anion

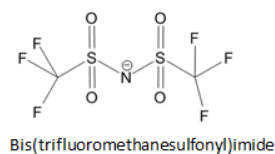


Fig.1. Structure of ionic liquids we used. C_n and R_n represent the alkyl chains.

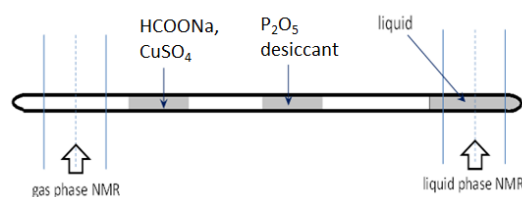


Fig.2 .Schematic illustration of the sample tube.

2. 蛍光異方性の時間変化によるアントラセンの回転緩和時間の評価

374 nm, 20 MHz の光(Becker&Hickl GmbH) を励起光として用い、試料からの蛍光は偏光板を通して検出した。検出器には SPAD 検出器(id Quantique)を、TCSPC のシステムは Becker&Hickl 社のものを用いた。蛍光検出器側の偏光板を 0° 、 90° に変化させることで、励起光の振動方向と平行な振動面をもつ蛍光の成分 (I_{vv}) と、垂直な振動面をもつ蛍光の成分 (I_{vh}) を検出した。以下の式(1)より蛍光異方性を計算した (G 値は長時間の蛍光強度より決定した)。

$$r(t) = \frac{I_{vv}(t) - GI_{vh}(t)}{I_{vv}(t) + 2GI_{vh}(t)} \quad (1)$$

異方性緩和関数は二成分の指数関数でフィットすることができ、その平均値から各イオン液体中での回転緩和時間を求めた。温度は、 20°C ~ 60°C の範囲で測定し、粘度のデータのないイオン液体については粘度測定も同時に行った。

【結果と考察】

Fig.3 は CO, CO₂, アントラセンの回転緩和時間をイオン液体の粘度/温度に対してプロットしたものである。直線はそれぞれの溶質分子について、以下の SED(Stokes-Einstein-Debye)式より計算した回転緩和時間の値である。

$$\tau = \frac{VfC\eta}{k_B T} \quad (2)$$

ここで、 V は溶質分子のファンデルワールス体積を、 f は溶質分子の形を、 C は溶媒と溶質分子の境界条件を表している。すべての溶質分子において理論値よりもかなり速い緩和時間が得られた。また CO・CO₂ の回転緩和時間は同じ η/T の値で比較しても、イオン液体のアルキル鎖長に依存して大きく変化することがわかる。対してアントラセンでは、回転緩和時間の値に CO, CO₂ ほどの変化はない。この違いはアントラセンの分子サイズが影響していると考えられ、サイズの大きなアントラセンはイオン液体の無極性領域に完全には局在できないことが反映されていると言える。

ここで、アントラセンと CO, CO₂ の緩和時間に対して以下の(3)式をフィットし、各溶質分子の回転ダイナミクスアルキル鎖長依存性を比較した。

$$\tau = A \left(\frac{\eta}{T}\right)^p \quad (3)$$

p は SED 式からのずれを表している。Fig.4 に各溶質分子の p の値をイオン液体のアルキル鎖長に対してプロットした。Fig.4 において CO, CO₂ を比較すると、回転緩和時間の、 η/T に対する依存性は両者で異なっている。また CO₂ では緩和時間の絶対値が CO に比較してずいぶん大きい。これは CO₂ のもつ四極子とイオン液体の極性領域との相互作用が反映されている可能性がある。イオン液体の不均一構造に対する回転緩和時間の絶対値の変化は、分子サイズの小さい溶質分子に共通であるが、 η/T の依存性から比較すると分子の性質が緩和時間の変化の違いに現れていると言える。Fig.4 よりアントラセンも CO や CO₂ と類似の η/T 依存性をもつといえるが、現時点ではばらつきも大きいので、追加測定をおこない詳細を検討した結果を発表する予定である。

参考文献

- 1) Jose´ N. A. Canongia Lopes and Agri´lio A. H. Pa´dua, *J. Phys. Chem. B* **114**, 2840, hys. (2010)
- 2) Y. Yasaka and Y. Kimura, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 8096 (2015).
- 3) T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12003-12008 (2003).

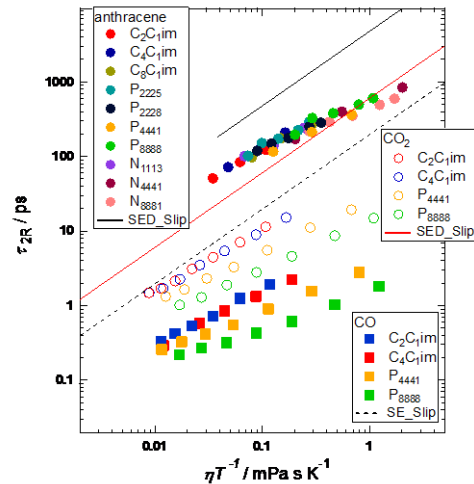


Fig.3. Plot of rotational relaxation time of CO, CO₂ and anthracene versus η/T in various ionic liquids. Lines indicate the SED predictions.

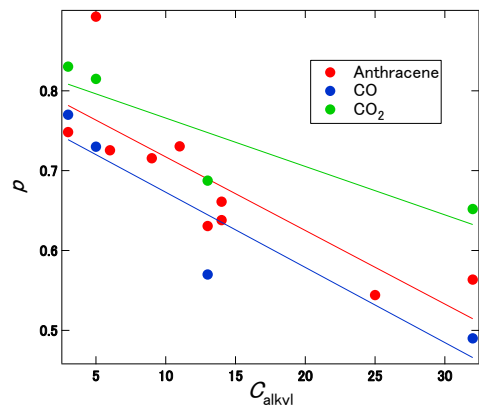


Fig.4. Index of power law (p in Eq. (3)) of each solute vs the number of alkyl carbons of ILs