

4B12 イオン性液体中のラジカルの溶媒和構造

(東工大院理工) 河合明雄, 秀森丈寛, 渋谷一彦

【序】新規な溶媒として注目されているイオン性液体は、正と負のイオン結晶が室温あるいは比較的室温に近い温度で融解したもので、古くはピリジニウム塩などが知られていた。近年、水に難溶で揮発性が低いなどの特徴をもったイオン性液体 (RTIL) が合成され、液体としての利用の可能性が広がったことから、様々な分野で研究がなされるようになった。本研究では、RTIL の溶媒としての性質を理解することを目的とし、その一環として RTIL に溶解したラジカルのマイクロ環境場を ESR やパルス ESR 分光法で検討した。安定なフリーラジカルであるニトロキシド (ATEMPO、図 1) や光反応中間体ラジカルであるベンゾフェノンケチル (BPK、図 3) を用い、各々の超微細構造 (hfs) に基づいて RTIL の溶媒極性評価や溶媒和によるラジカル構造への影響を考察する。また ESR スペクトルの線幅を基に、分子回転に関する考察も行う。

【実験】ニトロキシドの実験では [Bmim][PF₆]^[1] など各種 RTIL に ATEMPO を溶解し、A 脱気した。BPK の実験では、[Bmim][PF₆] に α -フェニルベンゾインを溶解し 355nm レーザー光分解で BPK を生成した。ESR 測定は、X-band のパルス ESR 分光器 (Bruker ESP580) で行った。FT-EPR スペクトルは、 $\pi/2$ パルス励起で得た FID をフーリエ変換して得た。測定は室温 (293K) で行った。

【結果と考察】

(1) ATEMPO 図 1 は ATEMPO の [Bmim][PF₆] 溶液 (6×10^{-4} mol dm⁻³) で観測した ESR スペクトルで、N 原子の核スピンによる 3 重分裂があらわれている。この分裂幅から hfs 定数 (a_N) を 16.30G と決定した。同様の測定を様々な RTIL に対して行い、結果を表 1 にまとめた。ATEMPO の a_N 値は図 2a のように NO 基の電荷移動 (CT) 構造に依存し、N が正電荷をもつほど大きくなる。極性が高い溶媒中では CT 構造が安定化し、 a_N 値が大きくなる。これを利用すれば、 a_N 値から溶媒極性を議論できる。RTIL 中の a_N 値は 16.02~16.32G と大きく、アルコール類に近い。従って、これらの RTIL の極性はアルコール類と同程度と考えられる。[NR₄][BF₄] と [NR₄][N(SO₂CF₃)₂] 中での a_N 値は 16.02G で、[Bmim] や [Emim] の RTIL 中と比べ小さい。これは、四級アンモニウムイオンがイミダゾリウムイオンより低い極性の RTIL を作ることを示す。

ピークの線幅は核スピン状態に依存して著しく異なり、ATEMPO の回転が [Bmim][PF₆] 中で抑制され線幅が核スピン依存することがわかる。スピン緩和に関する Kivelson の理論に基づいてこれを解析し、回転相関時間 t_r を決定して表 1 にまとめた。比較のため、通常の溶媒についての結果も表 1 に示した。Kivelson の式から導かれる t_r と Debye の式で粘度より予測される t_r との比 C_{sol} (t_r (Kivelson) = t_r (Debye) $\cdot C_{sol}$) は、溶媒のマイクロ環境を示すパラメータであり、今回の RTIL についてもこの値を検討した。 C_{sol} は、低粘度の分子性溶媒であるエタノールやベンゼンで 1 に近く

図 1 [Bmim][PF₆] 中の ESR スペクトル

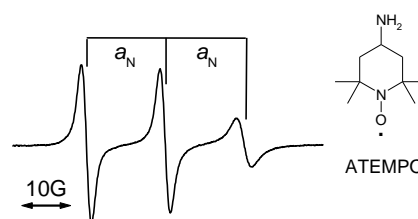
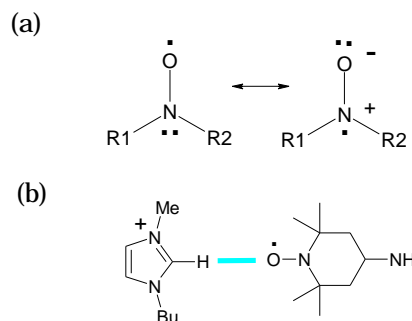


図 2 (a) ATEMPO の電子配置および (b) 水素結合構造のモデル



スピン緩和での t_r が粘度から予想される値に近い。これに反し、Mineral oil (M_oil)のような高粘度溶媒中では0.0074と極めて小さい。これは、M_oil中でATEMPOが移動に対する応力に相当する粘度を感じず局所的な部分空間で回転することを示唆する。一方、同じ高粘度溶媒のイミダゾール系のRTILでは、 C_{sol} はM_oilほど小さく、M_oilとほぼ同じ粘度の[Bmim][PF₆]で0.05と比較的大きな値を示した。

表 1 各溶媒中で決定した ATEMPO の a_N および t_r

Solvents ^[1]	a_N / G	t_r / ns	h / cP	C_{sol}
[Bmim][PF ₆]	16.30	0.94	286	0.050
[Bmim][BF ₄]	16.26	1.4	118*	0.18
[(Bmim) ₂][WO ₄]	16.07	1.7	-	-
[Emim][CF ₃ SO ₃]	16.32	0.83	45	0.28
[NR ₄][BF ₄]	16.02	0.54	-	-
[NR ₄][N(SO ₂ CF ₃) ₂]	16.02	0.46	-	-
Mineral oil ^[2]	15.2	0.13	264	0.0074
Benzene	15.53	0.020	0.649	0.47
Acetonitrile	15.76	-	0.345	-
Ethanol	16.08	0.051	1.20	0.64
Ethylene glycol	16.30	-	19.9	-
Water	16.99	-	1.00	-

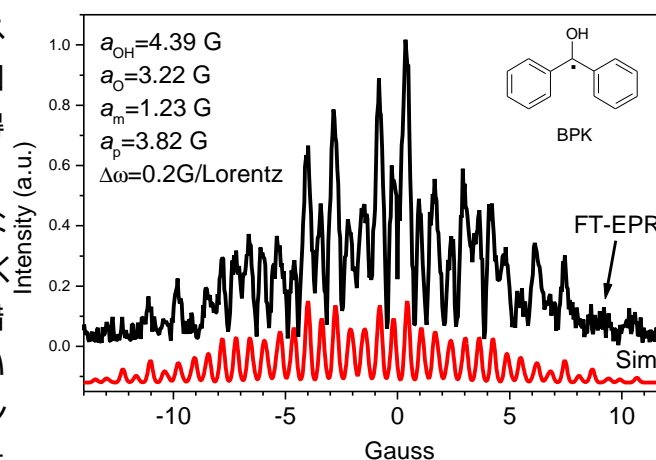
*) 298K

このことは、RTIL中のATEMPO

が、高粘度にも関わらず溶媒本来の粘度を感じながら回転することを示唆しており、興味深い。

(2) BPK 図3は[Bmim][PF₆]中で α -フェニルベンゾインを光分解して生成したBPKのFT-EPRスペクトルである。スペクトルは光分解過程で生じる電子スピン分極パターンおよび励起パルスマイクロ波の周波数帯域の影響で、全てのhfsが観測されているわけではないが、主なピークの分裂幅を元にシミュレーションでスペクトルを再現した。強度の正確な再現は困難であるが、hfsについては良い一致が得られ、hfs定数として図3に示した値を得た。

図3 BPKのFT-EPRスペクトル



BPKの a_{OH} 値はOH基と分子平面とのなす角 θ に依存して2から5G程度まで大きく変化し、溶媒との相互作用や水素結合錯体形成に顕著に関連することが知られている。^[3] 今回の $a_{OH} = 4.39G$ はヘキサン

(2.08G)やトレン(2.45G)などの無極性

溶媒より大きな値であり、エタノール(3.03G)や2-プロパノール(3.42G)などのアルコール類に近い。

ATEMPOの実験で[Bmim][PF₆]はアルコール程度の大きな極性を持つと解釈したが、BPKの結果も無極性溶媒よりはアルコールに近いことが示唆された。しかし、BPKの a_{OH} 値はアルコール類中よりさらに大きい。これは、単純な溶媒和の効果に加え、イミダゾール-BPK水素結合錯体形成によるBPKの θ 値の変化が大きく影響している可能性がある。

[1]略称、Bmim : 1-Butyl-3-methylimidazolium, Emim : 1-Ethyl-3-methylimidazolium, NR₄: 2-methoxyethyldiethylmethylammonium.

[2]M.A.M.Noël et al. J.Phys.Chem., **1992**, 96, 2391.

[3]A.Kawai, M.Hirakawa, T.Abe, K.Obi, K.Shibuya, J.Phys.Chem.A, **2001**, 105, 9628.