

## 4E12 イオン液体中の溶媒和ラジカルの時間分解 ESR 観測

(東工大院理工) 河合明雄, 秀森丈寛, 渋谷一彦

**【序】**イオン液体 (RTIL) は、不燃性でかつ揮発性の低い新規な溶媒として、1990 年代以降に広く注目されている。特に、大気への溶媒分子放出をゼロにできることから環境低負荷なグリーン溶媒としての期待が高い。我々は、このような RTIL の溶媒としての性質を理解することを目的とし、RTIL 中に溶解した安定なフリーラジカルや三重項分子の ESR やパルス ESR 分光観測から分子の回転運動などの議論を行っている。本研究では、光反応中間体ラジカルとして広く研究されている  $\alpha$ -Hydroxydiphenylmethyl (HDPM) や Diphenylphosphinoxide (DPPO) を観測対象とし、各々の超微細構造に基づいて RTIL の溶媒和、特に正負両イオンの役割について考察した。

**【実験】**HDPM および DPPO は、BmimPF<sub>6</sub><sup>[1]</sup>などの各種 RTIL に溶解した  $\alpha$ -Phenylbenzoin および 2,4,6-Trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxide を、355nm レーザーで光分解して生成させた。ESR 測定には X-band パルス ESR 分光器 (Bruker ESP580) を用いた。HDPM は  $\pi/2$  パルス励起で得た FID のフーリエ変換法で、また DPPO は CW マイクロ波の時間分解 ESR 法で、各々の ESR スペクトルを観測した。測定は全て室温(293K)で行った。

### 【結果と考察】

**(1) HDPM** 図 1 に各種 RTIL 中での HDPM ラジカルの FT-ESR スペクトルを示した。比較として分子性溶媒である C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN 中のスペクトルも示した。いずれのスペクトルにも明瞭な超微細構造が観測され、そのシミュレーションから HDPM ラジカルが観測されていることが確認できる。実測スペクトルの強度パターンがシミュレーションと若干異なる場合があるが、これは光分解の際に生じた動的な電子スピン分極パターンの影響によるものである。同様の測定は様々な RTIL 中や分子性溶媒中に行い、各々のシミュレーションから HDPM ラジカルの超微細構造定数 (hfcc) を決定し、数例を Table 1 にまとめた。

今回測定した HDPM ラジカルの場合、フェニル基のプロトン hfcc ( $a_o$ ,  $a_m$ ,  $a_p$ ) については、Table 1 に示したとおり溶媒依存性が見られない。一方 OH 基の hfcc ( $a_{OH}$ ) については、溶媒によって値が大きく異なる。これまで色素の電子吸収スペクトルなどから、RTIL のカチオン成分の電子受容体としての強さが評価され、イミダゾリウムカチオンの RTIL ではアルコール程度の E<sub>T</sub>(30) 値や Acceptor number (AN) が報告されている。我々もニトロキシドラジカルの ESR スペクトルの窒素核スピン hfcc から溶媒極性を評価し、同様の電子受容性を確認した。しかし、今回の HDPM ラジカルの  $a_{OH}$  については、カチオン成分の電子受容体としての強さに対する相関が見られない。むしろ、アニオン成分の電子供与

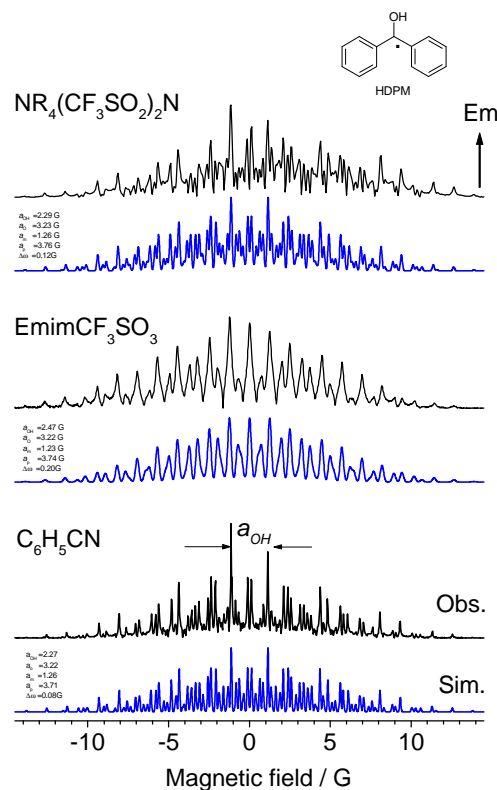


図 1 各種溶媒中の HDPM ラジカルの FT-EPR スペクトル

性の方が、 $a_{OH}$  に対してよい相関を持っている。図2は、HDPMのhfccをRTILのアニオン成分のDonor number (DN) に対してプロットしたもので、 $a_{OH}$  はDNの増加に伴い大きくなる。この結果は、HDPMのOH基にアニオンが水素結合するモデル<sup>[3]</sup>で理解できる。アニオンが水素結合したHDPMではOH-アニオン部位がかさ高く、フェニル基のオルト水素と立体障害が大きい。これを避けるため、OH基部分はH原子が分子平

面から遠ざかるようにゆがみ、 $a_{OH}$  値が大きくなる。このようにHDPMが溶質の場合、アニオン成分が溶媒和することが示された。これはニトロキシドのカチオンによる溶媒和と異なり、イオン液体が溶質に応じてアニオンあるいはカチオンで溶媒和するユニークな特徴を持つことを示している。

水素結合錯体の量子化学計算を行ったところ、塩化物や臭化物イオンのRTILの大きな $a_{OH}$ は単純な水素結合モデルだけでは説明できないことがわかった。このことは、RTIL構成イオン間のネットワークがクラスターを形成し、これがHDPMとの錯体形成に関与している可能性を示唆している。

**DPPO** 図3は光分解で生成したDPPOラジカルの時間分解ESRスペクトルで、P原子による2本の分裂が観測された。この分裂幅は溶媒による依存性を示し、溶媒のマイクロ環境場との関連が興味深い。しかし、電子受容性や供与性いずれに対しても明瞭な依存性が確認できていない。討論会では、DPPOとカチオンやアニオンとの水素結合などについても安定な錯体構造の量子化学計算の結果などを合わせて議論する予定である。

[1]略称、Bmim : 1-Buthyl-3-methylimidazolium, Emim : 1-Ethyl-3-methylimidazolium, NR<sub>4</sub>: 2-methoxyethyldiethylmethylammonium.

[2]A.Kawai, T.Hidemori, K.Shibuya, *Chem.Lett.* **2004**, *33*, 1464.

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

Table 1 各溶媒中で決定したHDPMラジカルのhfcc/Gと溶媒のDN

溶媒 <sup>[1]</sup>	DN	$a_{OH}$	$a_m$	$a_p$	$a_o$
BmimPF <sub>6</sub>	2.5	2.03	1.2	3.8	3.2
BmimBF <sub>4</sub>	6.03	2.03	1.23	3.73	3.27
NR <sub>4</sub> BF <sub>4</sub>	6.03	2.05	1.20	3.85	3.18
Bmim(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	5.4	2.28	1.2	3.8	3.2
NR <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	5.4	2.29	1.26	3.76	3.23
EmimCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16.9	2.47	1.23	3.74	3.22
Bmim <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		3.21	1.26	3.71	3.19
BmimBr/BmimBF <sub>4</sub>	33.7	3.4	1.2	3.75	3.1
BmimCl/BmimBF <sub>4</sub>	36.2	3.55	1.25	3.75	3.2
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN	11.9	2.27	1.22	3.71	3.22

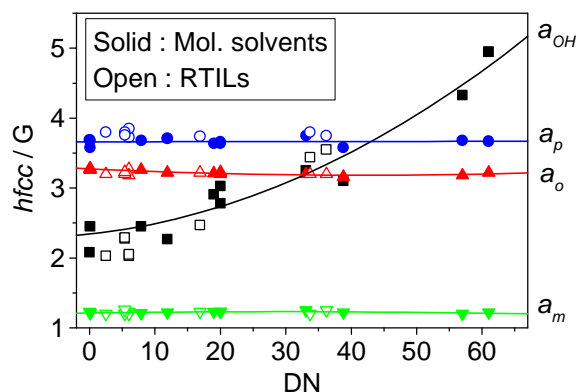


図2 HDPMのhfccの溶媒DN依存性

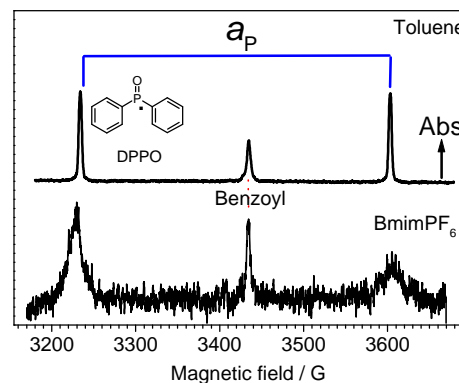


図3 DPPOの時間分解ESRスペクトル