

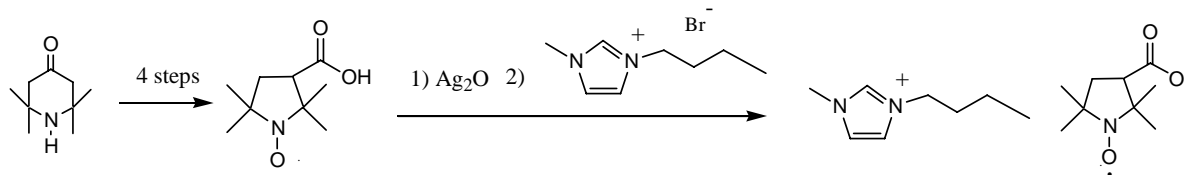
## ラジカルイオン液体の電子スピン交換と並進拡散

(東工大院理工, 生命理工\*) ○三宅祐輔, 秀森丈寛, 河合明雄, 渋谷一彦, 小口真一\*, 北爪智哉\*

**【序】** イオン液体は、蒸気圧が極めて低い、電気伝導性が高い、などの特徴があり、新しい反応場としても注目される。イオン液体中での化学反応を理解するためには、分子並進拡散のダイナミクスを知ることが重要である。近年、このような問題意識からイオン液体中の水素引き抜きや電子移動反応速度が測定されている。本研究ではイオン液体中におけるイオン間の相互作用に関する知見を得るために常磁性イオンを含むイオン液体の合成を行い、その ESR 測定から常磁性イオン間の電子交換速度定数  $k_{ex}$  を得ることで、イオン液体中の並進拡散に関して考察する。

**【実験】**

**(合成)** まず 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxo-piperidine から 4 段階で 3-carboxyl-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-1-oxyl(CProxylH) を合成した。CProxylH に酸化銀を加え 24 時間攪拌した後、1-butyl-3-methylimidazolium bromide(BmimBr)を加えることでイオン液体 BmimCProxyl を合成した。生成物は IR で同定した。



**(ESR 測定)** X-band ESR 測定装置(Bruker E-580)を用いた。測定はすべて室温 21 °C で行った。イオン液体中に含まれる水分が ESR スペクトルの線幅に影響を与えると考えられるため、すべてのサンプルは室温において 3 日間脱水し、セルを封じきった。

**【結果と考察】** 常磁性イオンを含む BmimCProxyl を濃度変化させると濃度の非常に高い領域 (20 ~ 60 wt %) で図 1 のように線幅の変化が観測された。これは常磁性種の濃度が増加することにより不対電子間の交換相互作用の効果が大きくなったことを示している。また、希薄な濃度領域では  $^{14}\text{N}$  核スピンの影響によるスペクトルの分裂が観測され、超微細構造定数を  $A=15.2[\text{G}]$  と見積もった(図 2)。線幅が変化する領域における nitroxide に関する Kivelson の理論によれば  $k_{ex}$  と ESR の線幅  $\Delta H$  との間には以下の式が成り立つ。

$$k_{ex}[\text{CProxyl}^-] = (2/3)A^2(\Delta H)^{-1} \quad (\text{式 1})$$

A ; 低濃度溶液中の超微細構造定数

したがって線幅の変化が観測される 20 ~ 60 wt% の範囲で CProxyl<sup>-</sup> の濃度 [CProxyl<sup>-</sup>] に対して  $(\Delta H)^{-1}$  をプロットすると、図 3 のような直線関係が得られ、傾きから  $2k_{ex} = 8.5 \times 10^6 [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$  と見積もった。電子交換速度定数  $k_{ex}$  を 2 倍にしているのは 1 回の衝突につき 2 分子が電子交換をすることによる。一方、拡散速度定数  $k_{diff}$  に関する Stokes-Einstein の式

$$k_{diff} = \frac{8000RT}{3\eta} \quad (\text{式 2})$$

R ; 気体定数 T ; 絶対温度  $\eta$  ; 溶媒の粘度

より 21 °Cにおける BmimPF<sub>6</sub>( $\eta=347 \text{ cP}^2$ )中の  $k_{diff}=1.8 \times 10^7 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ を見積もった. この値は,  $2k_{ex}$ の約2倍になっており, BmimPF<sub>6</sub>中の CProxyl<sup>-</sup>の電子交換が拡散に比べて遅いことが示唆される. また imide のイオン液体中においても同様に電子交換が拡散に比べて数倍程度遅くなるという結果が得られた. 以前の研究<sup>1)</sup>では, N,N-dimethylformamide 溶媒中における常磁性の di-*tert*-butylnitroxide に関して  $2k_{ex}=7.6 \times 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ が得られ,  $k_{diff}=8.3 \times 10^9 \text{ [M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ との一致から電子交換が拡散律速であることがわかっている. 従って, nitroxide の衝突における電子交換は極めて速いと考えられる. 一方, イオン液体中では,  $2k_{ex}$ が  $k_{diff}$ の約2分の1となったことから, (1)イオン種である CProxyl<sup>-</sup>の  $k_{diff}$ が Stokes-Einstein の式に従わない, (2)CProxyl<sup>-</sup>間の衝突における電子交換が遅い, の2つの可能性が考えられる.

討論会では  $k_{ex}$ に対するアレニウスプロットの結果も合わせ, イオン液体中の並進拡散について議論する予定である.

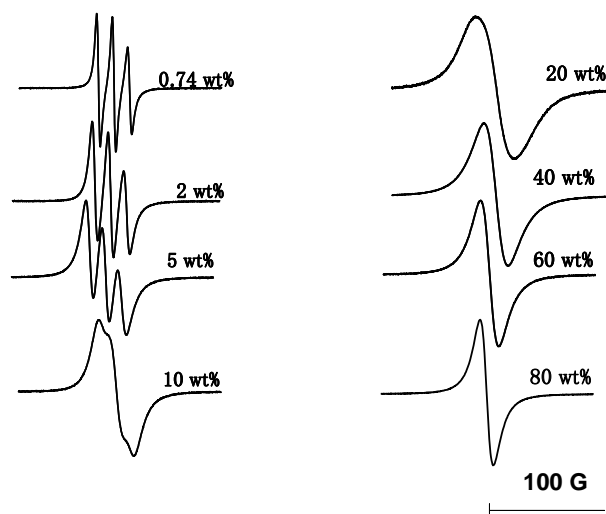


図1 BmimCProxylの濃度変化に伴う ESR スペクトル線幅の変化

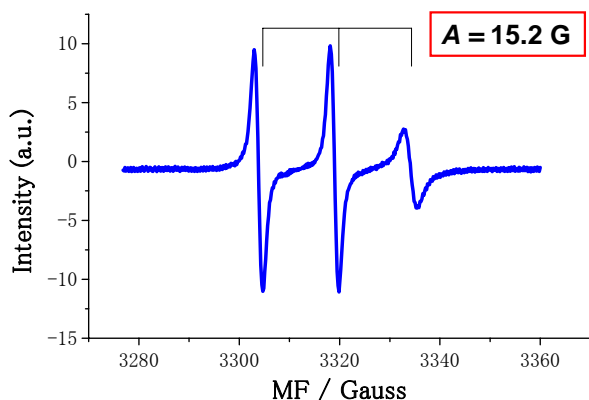


図2 BmimCProxylの0.02 wt % BmimPF<sub>6</sub>溶液の ESR スペクトル

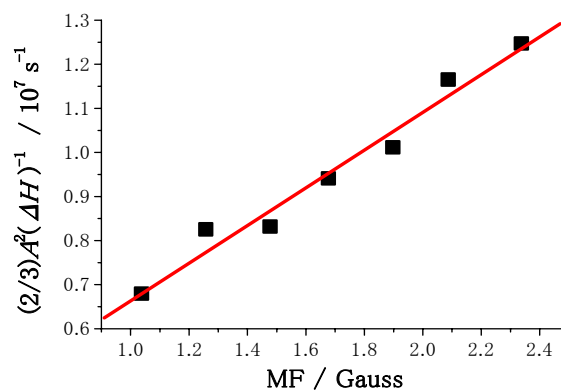


図3  $(2/3)A^2(\Delta H)^{-1}$ -[CProxyl<sup>-</sup>]プロット

### 【参考文献】

- 1) Miller, T.A. et al., *J. Chem. Phys.* **44**, 4022 (1966)
- 2) Tokuda, H. et al., *J. Chem. Phys.* **108**, 16593 (2004)