

1P-024

イオン液体および分子性液体中でのヨウ素分子の振動緩和速度と溶媒和

(学習院大学) 上保貴則、 岩田耕一

Vibrational relaxation rate and solvation of iodine molecule
in ionic and molecular liquids

(Gakushuin Univ) Takanori Uwabo, Koichi Iwata

【序論】

溶液中の化学反応では、溶媒によって速度定数や収率が異なる。気相中での化学反応と異なり溶媒が化学反応の進行に大きな影響をおよぼしている。溶質と溶媒の相互作用を理解することは、溶液の化学反応を理解する上で重要である。

分子の偏光ラマンスペクトルを測定すると、その分子の振動緩和時間や配向緩和時間を見積もることができる。これらの緩和時間は、周囲の分子との相互作用を鋭敏に反映する。本研究では、二原子分子で振動の自由度が一個であるヨウ素分子を分子性溶媒中及びイオン液体中に溶解させて、そのラマンスペクトルの偏光測定を行って、それぞれの溶液中でのヨウ素分子の振動緩和速度を算出した。

【実験】

連続発振の He-Ne レーザー(波長 632.8 nm、試料位置でのパワー15 mW)を光源に用いて偏光ラマンスペクトルの測定をおこなった。試料を保持した五面透明の石英の角型セルにレーザー光を照射し、90° 方向のラマン散乱光を偏光子、偏光解消板、およびノッチフィルターを透過させた後にシングル分光器(32 cm, 1800 grooves/mm)に集光し、液体窒素冷却した CCD 検出器で検出した。分子性溶媒としてメタノール、1-ブタノール、1-プロパノール、1-オクタノール、1-デカノール、トルエン、アセトニトリル、シクロヘキササン、クロロホルム、ヘキササン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカンを、イオン液体として $\text{bmim}[\text{PF}_6]$, bmimTf_2N , emimTf_2N , $\text{P}_{13}\text{Tf}_2\text{N}$, $\text{P}_{14}\text{Tf}_2\text{N}$ を用いた。これらの溶媒中にヨウ素分子を溶解させて試料とした。

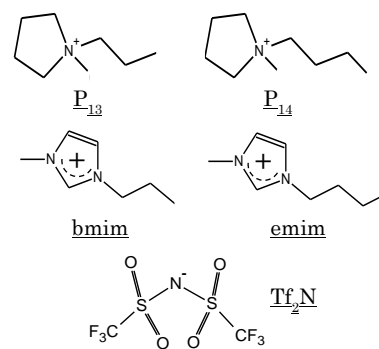


図1 イオン液体を構成するイオンの構造

【結果と考察】

平行偏光と垂直偏光の条件で測定したラマンスペクトルから、ラマンテンソルの等方成分および非等方成分に由来するスペクトルを求めた。等方成分は振動緩和、非等方成分は振動緩和と配向緩和の影響を受ける¹⁾。分子性溶媒中での等方成分のバンド幅は、ラマンシフトが小さくなるにつれて大きくなった(図2)。分子性溶媒中及びイオン液体中でヨウ素分子のラ

マンバンドの等方成分に Gauss 関数を当てはめ、その幅から振動緩和速度を見積もった。スリット関数に由来するスペクトル幅は除去した。

ヨウ素分子のラマンスペクトルのピーク位置は、溶媒によって変化することが知られている²⁾。ヨウ素分子のラマンバンドの位置は、溶質と溶媒の相互作用を反映している。見積もった振動緩和速度を縦軸に、溶質と溶媒の相互作用を示すラマンバンドの位置を横軸にとって両者の関係を調べた(図 3)。アルコール溶液中ではラマンバンドの位置は 197 から

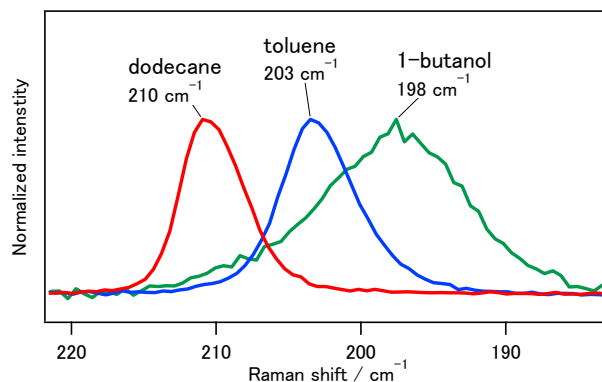


図 2 ヨウ素分子のラマンスペクトルの等方成分

ら 200 cm^{-1} で、振動緩和速度は 0.58 から 0.69 ps^{-1} だった。アルカン溶液中では、ラマンバンドの位置が 209 から 210 cm^{-1} で振動緩和速度が 0.27 から 0.30 ps^{-1} だった。トルエンとアセトニトリルは両者の中間に位置した。分子性溶媒では、ヨウ素分子

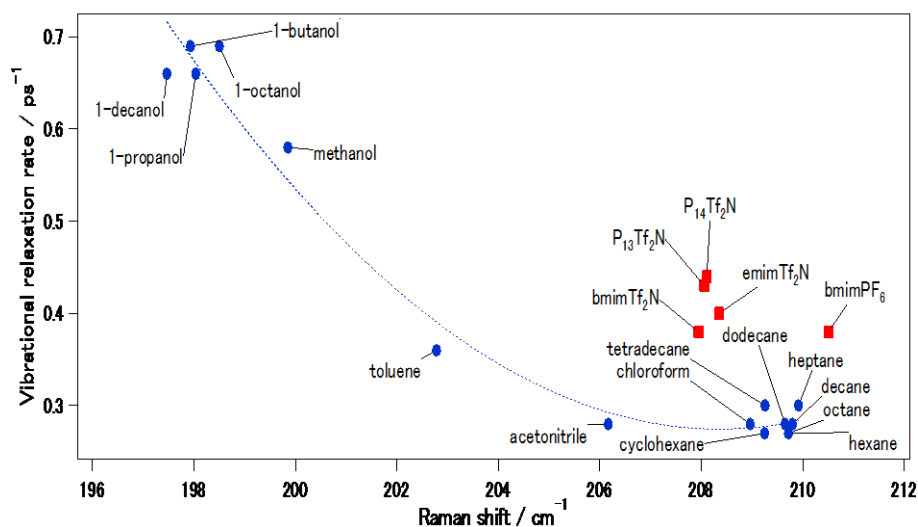


図 3 振動緩和速度とラマンシフト

の振動緩和速度とラマンバンドの位置の間により相関があることが明らかになった。これに対し、イオン液体中でのラマンバンドは 208 から 211 cm^{-1} に分布したが、振動緩和速度は 0.38 から 0.44 ps^{-1} だった。これらの振動緩和速度は分子性溶媒の場合に期待される値に比べて顕著に大きい。イオン液体中では、分子性溶媒でみられた相関が成立していない。

イオン液体は、アニオンとカチオンからなる常温で液体の塩であり、イオン液体中には局所的構造が存在すると考えられている³⁾。今回の結果では、分子性溶媒で見られた振動緩和速度とラマンバンドの位置の相関がイオン液体中では見られなかったが、この違いはヨウ素分子が検出することのできる局所構造の有無に起因すると考えている。

【引用文献】

- 1) R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **43**, 1307 (1965).
- 2) W. Kiefer, H. J. Bernstein, *J. Raman Spectrosc.* **1**, 417 (1973)
- 3) K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, and H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1174 (2007).