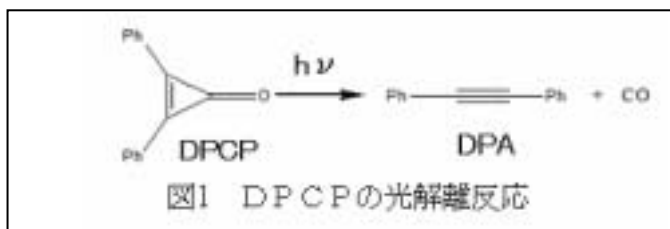


## 4P042 イオン液体中での拡散ダイナミクスに関する研究

(京都大院理<sup>1</sup>・京都大IIC<sup>2</sup>) 福田将典<sup>1</sup>。木村佳文<sup>2</sup>。寺嶋正秀<sup>1</sup>

【序】常温で液体であるイオン性液体は、その特異な構造により通常の分子性液体とは大きく異なる物性を示し、新たな反応媒体としての利用等さまざまな応用が期待されている。また、その基礎物性に関しても精力的に研究が進められている。しかしながら、イオン性液体中での並進拡散ダイナミクスに関しては、電気化学的見地から一部のイオン性液体のイオン種の自己拡散について調べられているものの、イオン液体中に溶解した中性分子の拡散についてはほとんど調べられていない。今回われわれはイオン性液体中でのジフェニルシクロプロペノンの光解離反応(図 1)を過渡回折格子法を用いて調べ、高粘度の分子性液体中での測定結果と比較検討を行った。具体的には



イオン液体としては最もよく物性が研究されている 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム 6 フッ化リン酸 (BMIM PF<sub>6</sub>) を用い、その対照として粘度の高い分子性液体としてスクアラン等ももちいて比較した結果を報告する。

【方法】過渡回折格子法とは二本のレーザーを交差させることによりサンプル溶液上に干渉縞をつくり、その干渉縞にプローブ光をいれたときの回折光を検出する方法で、励起分子の反応や拡散に伴う信号が見られる。この信号強度の時間変化を解析することにより熱拡散定数、反応分子種の拡散定数、反応の H 等が求められる<sup>(1)</sup>。今回ポンプ光として Nd:YAG レーザーの三倍波 (355nm)、プローブ光として Cw の He-Ne レーザー (633nm) を用いた。イオン液体は 50 度、その他の液体は室温で行った。BMIM PF<sub>6</sub> は既報の手法に従って合成し用いた。<sup>(2)</sup>

【結果】スクアランおよびイオン液体中での典型的な TG 信号を図 2 に示す。いずれの溶媒中でも光励起後数  $\mu$  秒で減衰する成分があり、その時定数は熱しか放出しないニトロベンゼンの TG 信号から得られるものと同じであることから、光励起後、熱拡散による反応熱による熱グレーティングの減衰と同定した。スクアランについては熱信号の減衰のち 2 つの減衰成分があり、その減衰定数はグレーティング波数 q に依存することから、これらは分子種の拡散によるものと考えられる。早い成分は、分子の大きさから DPCP や DPA に比べ早く拡散するであろう CO によるものと考えられる。一方遅い成分は、ほぼ同じ拡散定数もつ DPA と DPCP の拡散が重なっていると考えられる。この二つの分子の拡散が重なって信号が分離できないという結果は他のアルカンや水中でも確認されており<sup>(3)</sup>、エチレングリコールでも同様の結果が得られた。信号の減衰の時定数の q 依存性を評価することによりスクアラン中での CO, DPA および DPCP の拡散定数は  $1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $7.66 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  と求められた。

一方、イオン液体中での熱の減衰以降の信号は 2 成分で表すことができず、q 依存性のある 3 成分の解析式で表せることから、別の反応が起こっているとは考えられず、それぞれが早いものから CO, DPA, DPCP の拡散によるものと同定した。それぞれの拡散定数は 5.27

$\times 10^{-10}$ ,  $3.49 \times 10^{-11}$ ,  $1.77 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と求まった。

【考察】拡散定数と粘度の関係式としてストークスアインシュタインの式

$$D = kT / a r$$

が知られている。ここでk、T、a、r、はそれぞれボルツマン定数、温度、境界条件によって決まる定数、円周率、分子半径、溶媒の粘度である。この式に基づき各分子

種についてT/に対してD/Tをプロットしたのが図3である。水およびアルカンではほぼ一定の値をとるストークス半径はほぼ同じと考えられる。高粘度の溶媒中でのCO(図3下)はイオン液体、スクアラン中とも一桁程度大きい値を示した。またDPA(図3上)もCOと同様に一桁程度大きくなった。しかし、イオン液体中でのDPCPに関してはそれほど大きい値にならず、アルカンや水とほぼ同じ大きさとなった。これらのことより一般に高粘度の液体中ではストークスの式で見積もられるより

大きな拡散定数を示すが、イオン液体中でのDPCPはそのような傾向を示さず、イオン液体中でのみ拡散は遅くなる。これはイオン液体のみに見られる特異的な現象と考えられ、現在その性質について考察を進めているところである。

【文献】

- (1) M. Terazima and N. Hirota, *J. Chem. Phys.* **98**, 6257 (1993).
- (2) J.G.Huddleston et al. *Chem. Commu.* 1765 (1998)
- (3) T.Hara, N.Hirota, M.Terazima *J. Phys. Chem.* **100**, 10194 (1996)

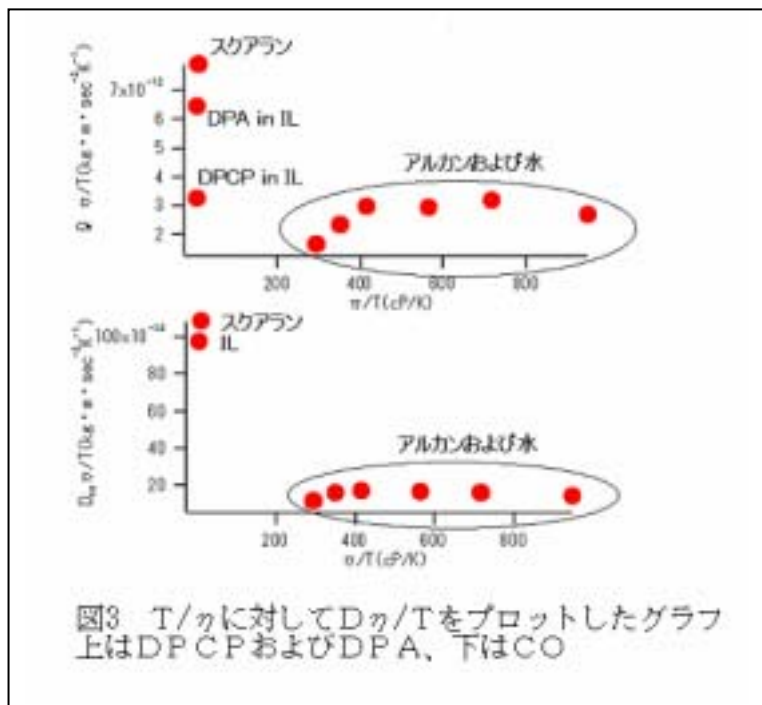
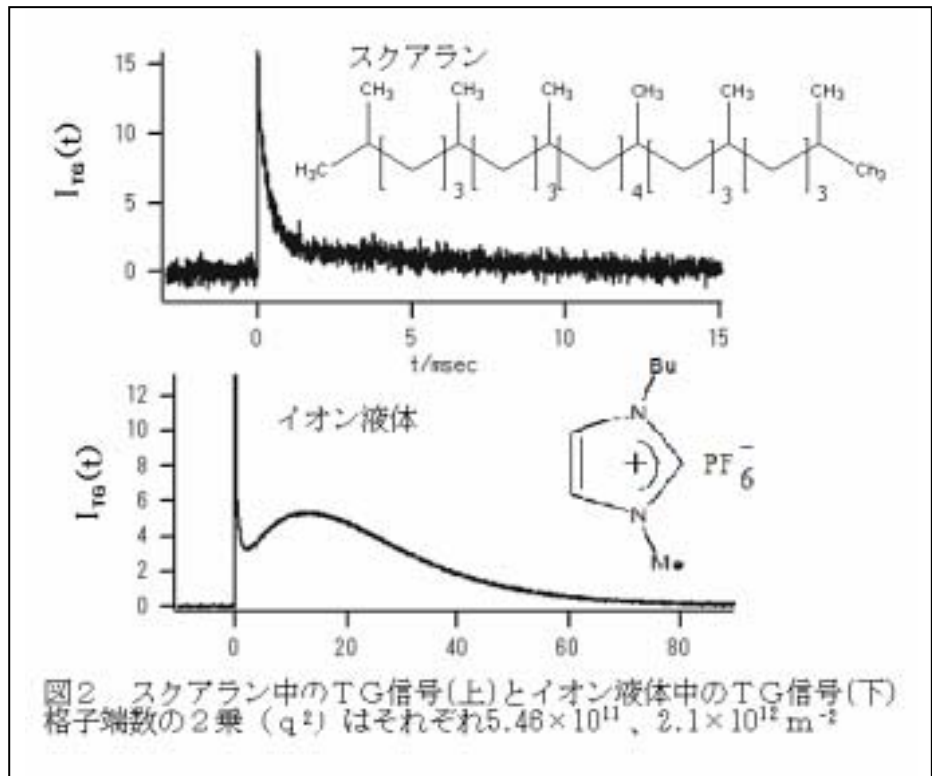


図3 T/q<sup>2</sup>に対してD<sub>TG</sub>/Tをプロットしたグラフ  
上はDPCPおよびDPA、下はCO