

Solvation Properties and Fluorescence Quenching Reaction
in Room-Temperature Ionic Liquids at High Pressures

Noritsugu KOMETANI

1 緒 言

イオン液体という物質は、常温常圧で液体として安定な塩であり、融点の高い熔融塩とは区別される。イオン液体は、不揮発性や不燃性、高いイオン伝導率といった有用な特徴を持っているため、安全性の高い電池の電解質¹としてや、反応・抽出・分離溶媒^{1,2)}としての応用が期待されている。しかし、イオン液体の性質に関して数多くの研究報告がなされている現在でも、高圧における溶媒和特性に関する研究は不十分と言える。本研究は、イオン液体に対して高圧下における分光分析を行うことによって、高圧でのイオン液体の溶媒和特性や化学反応に対する溶媒効果を解き明かすことを目的としている。ここでは、時間相関単一光子計数法を用いてイオン液体中における二分子消光反応速度の圧力依存性を測定することで、溶質に対するイオン液体の溶媒効果を考察した。

2 実験方法

本研究では、イミダゾリウムカチオンからなる4種類のイオン液体 (Fig. 1、東京化成) を用いた。二分子消光反応を示す組み合わせとして知られている蛍光プローブ Perylene (Pe) と消光剤 N,N-dimethyl- aniline (DMA) を用意し、各イオン液体に対して消光剤濃度の異なる Pe の希薄溶液を調整した。実験温度はすべて 45 °C に統一し、常圧 0.1 MPa から 300 MPa まで圧力を変化させて時間相関単一光子計数法による蛍光減衰測定を行った。各条件における蛍光寿命は、得られた蛍光減衰曲線に対し

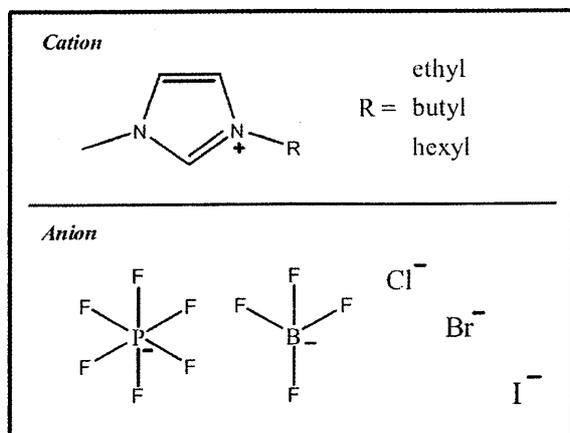
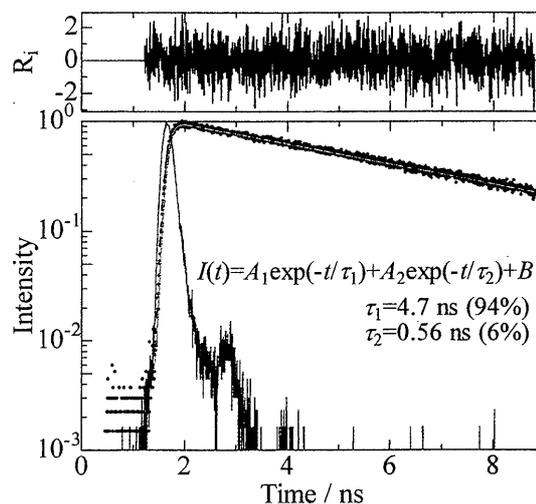


Fig.1 Chemical structures of room temperature ionic liquids used in this study.

Fig.2 Fitting result of fluorescence decay curve of perylene in [hmim]BF₄.

て指数関数の和による最小二乗デコンボリューション・フィッティングを行うことで導出した (Fig. 2).

3 結果と考察

Fig. 3 にイオン液体中での高圧における二分子消光反応挙動を検証するための Stern-Volmer プロットの結果を示した。プロットは良い直線性を示しており、二分子消光反応が起こっていることが確認された。直線の勾配から各圧力における消光速度定数を導出した。また、別の実験で測定した溶媒粘度の圧力依存性を考慮することで、高圧における消光速度定数と溶媒の粘度との関係性を見出した。

一般に、温度 T における溶媒の粘度 η と拡散速度 k_{diff} との関係性は Stokes-Einstein の式(1)によって表される。

$$k_{diff} = 2 \times 10^7 T / \eta \quad (1)$$

もし、Pe-DMA システムによる二分子消光反応が理想的な拡散律速反応として進行していれば、消光速度定数 k_q は k_{diff} と等しくなる ($k_{diff} / k_q = 1$)。Fig. 4 に示したように、イオン液体では $k_{diff} / k_q = 1$ からの逸脱が大きい。このことは、イオン液体に対しては式(1)が適用できず、粘度から推定される k_{diff} よりも早い拡散速度を示すことを示唆している。これはイオン液体の特異な構造に起因した空隙の大きさが原因であると考えられる。実際に、イオ

ン液体中での拡散速度の速さは他の研究においても報告³⁾ されている。用いた全てのイオン液体について、各圧力における k_{diff}/k_q を粘度に対して対数プロットしたところ、明確な相関が見られた (Fig. 5)。この結果から、イオン液体中での真の拡散速度定数が次の式(2)で推定されることを見出した。

$$k_{diff}^L = 2 \times 10^7 T / \eta^{0.535} \quad (2)$$

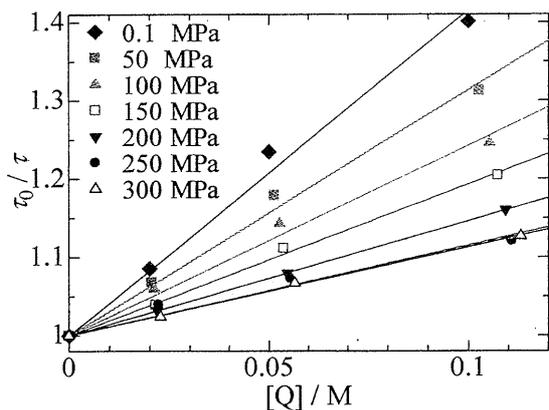


Fig.3 Stern-Volmer plots at high pressures (Pe/[hmim]BF₄ with DMA).

参考文献

- 1) P. Bonhôte, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168(1996)
- 2) N. Plechkova and K. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123(2008).
- 3) Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, and Y. Kimura, *J. Chem. Phys.*, **128** 164514(2008).

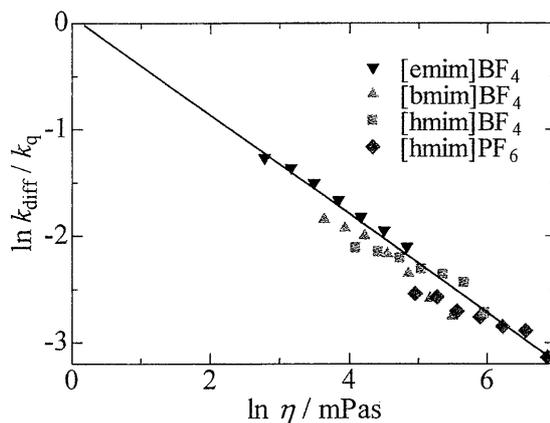


Fig.5 Logarithm plot of k_{diff}/k_q vs η for all ionic liquids used in this study.

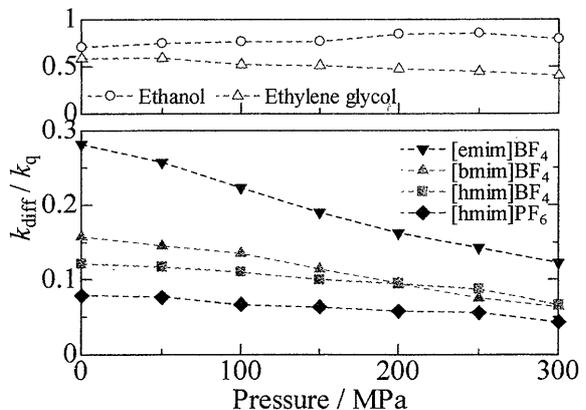


Fig.4 Deviation from the diffusion rate constant derived from Stokes-Einstein relation in ionic liquids.