

磁性イオン液体中における導電性高分子重合過程の ラマン分光法によるその場観察

(東大院理*, 国民大学**) ○安藤正浩*, 関栄根*, 金鎮烈**, 金在澤**, 濱口宏夫*

【序】我々は最近、導電性高分子のナノ粒子が磁性イオン液体中で容易に形成されることを発見した。ピロールのモノマーを磁性イオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate, bmim[FeCl₄] に加えると、即座に反応が進み、数十 nm サイズの粒子状のポリマーが形成される。磁性イオン液体を溶媒に用いた反応として、新しい応用が期待される一方、反応機構自身も物理化学的に大変興味深いものである。この反応では溶媒の bmim[FeCl₄] が幾つかの役割を果たしていると考えられ、特に FeCl₄⁻ は触媒やドーパントとして作用しているのではないかと考えられる。この反応機構を解明するため、我々は顕微ラマン分光法を用いて時間分解ラマンスペクトルの測定、解析を行った。

【実験】 重合したポリピロールからの強い蛍光を避けるため、励起光に 785nm のレーザー光を用いた近赤外励起共焦点顕微ラマン分光装置を用いて測定を行った(図 1)。ガラスボトムディッシュ上に bmim[FeCl₄] を用意し、ピロールモノマーをシリンジにより滴下して反応を起こした。この間、連続的にラマンスペクトルを測定し続けることで時間分解ラマンスペクトルを得た。

【結果と考察】 まずピロールモノマーと磁性イオン液体 bmim[FeCl₄] のラマンスペクトルを図 2 に示す。ピロールでは 1146, 1384, 1468cm⁻¹ にそれぞれ ring breathing, C-N 伸縮, C=C 伸縮のバンドが見られる。Bmim[FeCl₄] の最も強い 330cm⁻¹ のバンドは FeCl₄⁻ の Fe-Cl 全対称伸縮振動に由来し、その他多くのカチオン由来のバンドが見られる。

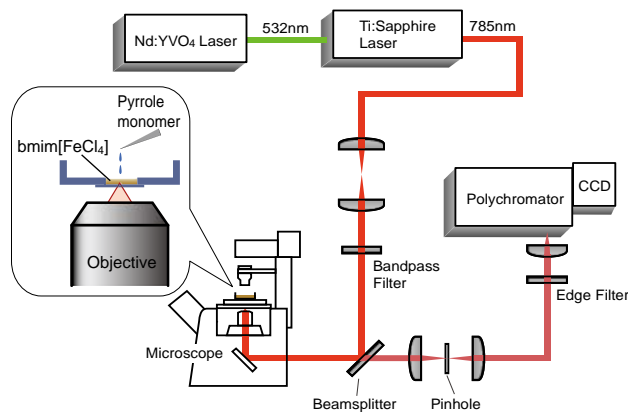


図 1. 近赤外励起共焦点顕微ラマン分光装置図

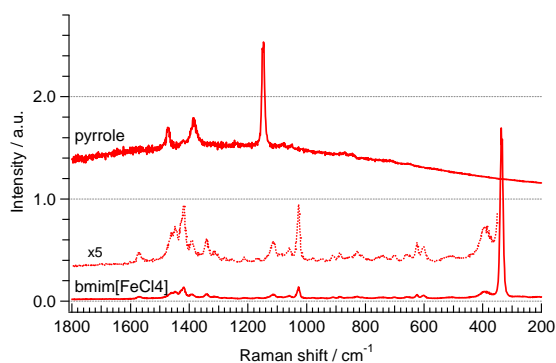


図 2. ラマンスペクトル

Bmim[FeCl₄]にピロールを加えたときの混合系の時間分解ラマンスペクトルは図3のようになった。ピロールモノマーが加えられた時刻が0秒である。モノマーの1146cm⁻¹のバンドは0秒で現れ、10分のオーダーで減少している。また、932, 1582 cm⁻¹に新しいバンドが現れている。これは重合されたポリピロールの ring deformation, C=C 伸縮にそれぞれ由来するバンドで、確かに重合が即座に進んでいる様子が分かる。

また、bmim[FeCl₄]のFeCl₄⁻に由来する330cm⁻¹のバンドについても、その強度の減少が見られる。これはポリピロールが導電性高分子として重合する際、ドーパントとして消費されたことを示唆する結果である。

本研究により、新しく発見されたbmim[FeCl₄]中での導電性ポリピロールナノ粒子合成を、ラマン分光法によって追跡することができた。反応や測定のを条件を制御することで、より詳細な反応過程の解析ができるものと期待される。

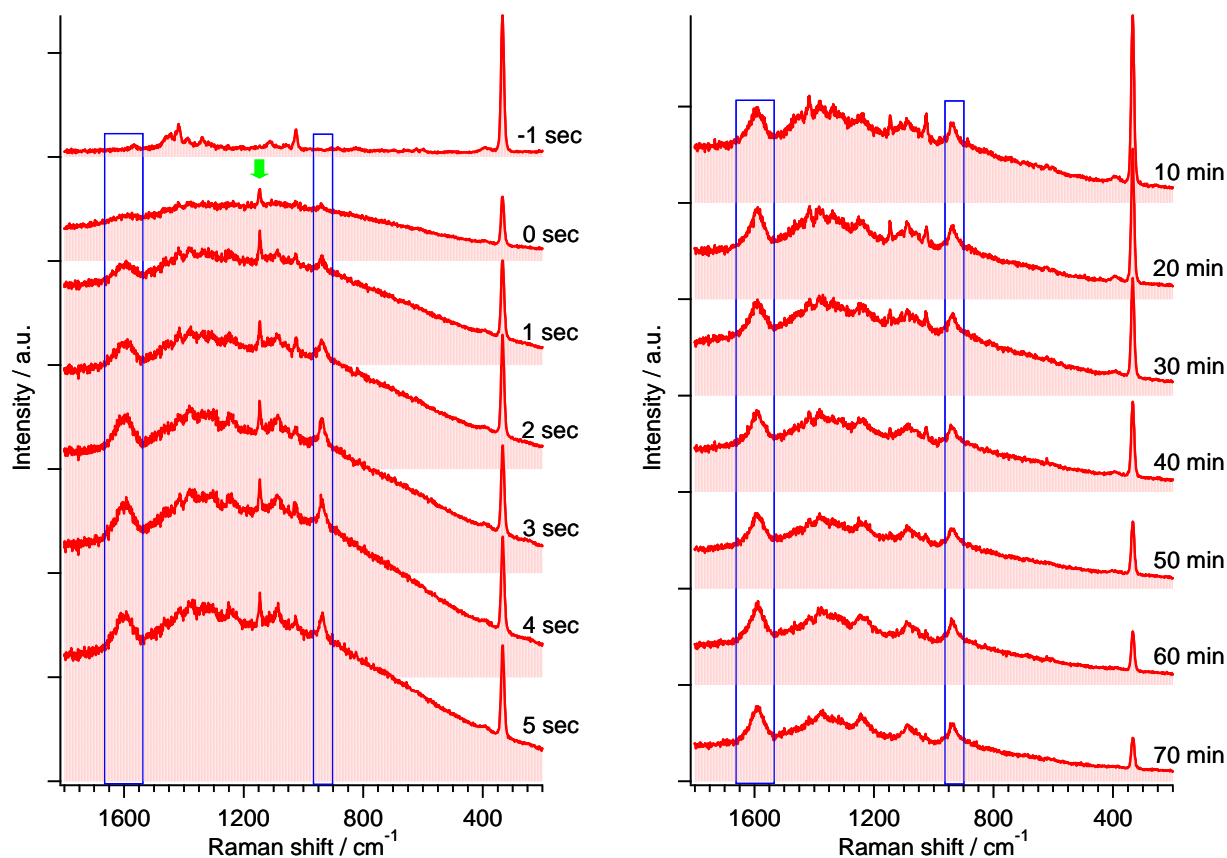


図3. Bmim[FeCl₄]中ポリピロール重合過程の時間分解ラマンスペクトル