

固定化イオン液体層の構造と物性に関する研究

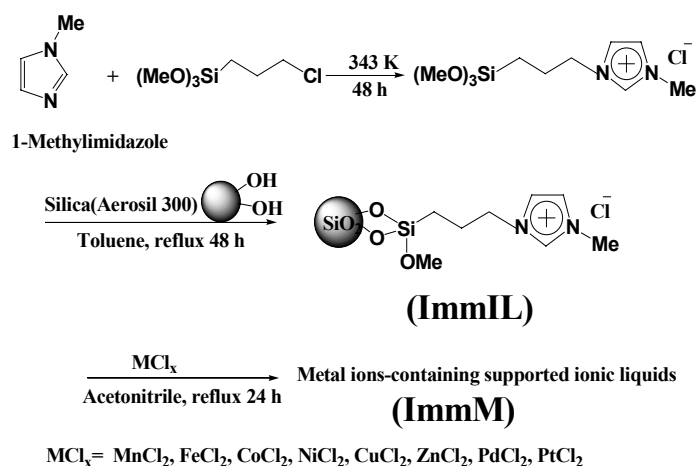
(東大院新領域) 佐々木岳彦・市江毅・高木真理

【序】

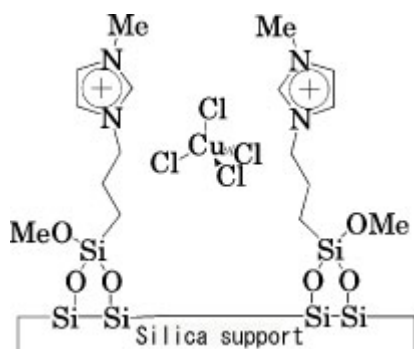
イオン液体はその多彩な性質から、有機化学反応の溶媒としての応用や、電気化学分野への応用が進められている。われわれは、ジアルキルイミダゾリウムの金属塩の合成と触媒作用、シリカ担体へのイミダゾリウムイオンの固定化による固定化イオン液体の調製と触媒としての応用、などの研究を行ってきた[1-4]。本研究では、センサとしての動作を目的として、シリコン基板上的自然酸化膜上への固定化を行ない、調製された固定化イオン液体層の構造、物性の測定などを行なっている。

【実験】

スキーム 1 に、固定化反応のためのイオン液体分子の合成、およびシリカ担体への固定化反応について示す。すべてのプロセスは、窒素、アルゴンの不活性雰囲気下で行なっている。1-メチルイミダゾールと3-トリメトキシシリルクロロプロパンを加熱還流することで



スキーム 1 イオン液体の固定化プロセス

スキーム 2 固定化イオン液体 (CuCl₄ 塩)

1-メチル3-トリメトキシシリルプロピルイミダゾリウムクロリドを合成し、NMR, 元素分析によりキャラクターゼーションを行なった。トルエン溶媒中でシリカ担体への固定化反応および、ジクロロメタンによるソックスレー抽出器を用いた洗浄による余剰分子の除去を行い、シリカ担体上の固定化イオン液体を得た。²⁹Si-固体NMR測定、およびIR測定により、固定化状態が確認された。また、元素分析によっても固定化量が確認できた。更に、

アセトニトリル中で、金属塩化物と24時間還流条件で反応させることにより、金属塩化物イオンをアニオンとした固定化イオン液体層を調製することができた。金属イオンの固定化量は蛍光X線分析によって確認することができた。金属イオンのK端-EXAFS測定により、これらの固定化イオン液体は、単結晶X線構造解析を行なった[Bmim]₂[MCl₄]の構造と局所構造が同じであることが示された。その結果、スキーム 2 (CuCl₄についての例) に示すような固定化状態をとっていると考えることが出来る。

シリコン基板への固定化は、1-メチル3-トリメトキシ

シリルプロピルイミダゾリウムクロリドをクロロホルムに溶解し、スピコートを経た後、アルゴン中で110℃で24時間加熱し、その後清浄クロロホルム中で超音波洗浄を行なう、という方法で行なった。作成した基板については、AFM測定、XPS測定を行なった。また、基板上的固定化イオン液体層のインピーダンス測定について、現在取り組んでいる。

【結果と考察】

固定化イオン液体層（アニオンは塩化物イオン）についての、AFM測定の結果を図1および図2に示す。この二つの図はシリコン基板上的異なる領域についての測定結果を示している。

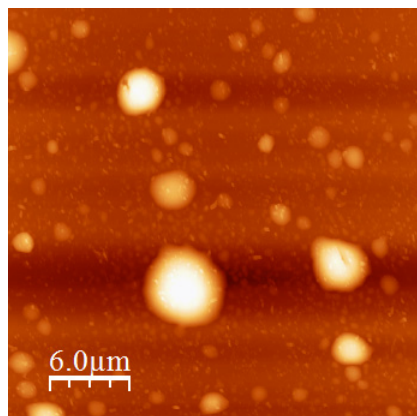


図1 固定化イオン液体層のAFM像 (30μm×30μm)

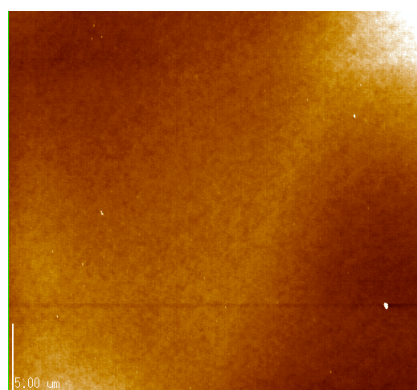


図2 別領域の固定化イオン液体層のAFM像 (25μm×25μm)

図1については、比較的大きく凝集した粒子（直径0.5–2ミクロン）が観測されるが、図2には大きい粒子は見られない。断面プロファイルからは、図2は約1ナノメートル程度の高さの比較的均質な膜が観測されるが、図1の粒子は10–60ナノメートルの高さを示している。スピコートにより、溶媒であるクロロホルムが蒸発した後に、熱反応を行なっているために、かなり濃度が高い状態となっており、自然酸化膜との反応だけでなく、分子同士の凝集反応も進む場合があることを示している。基板をトルエン中に浸漬して、シリカ担体の場合と同様に固定化反応を行なったところ、固定化が有効にはすすまなかったためにスピコート後の加熱処理をすることとなったが、溶液の濃度、回転速度の制御法などに留意をする必要があることがわかった。

XPS測定により、固定化イオン液体層について、塩化物イオンの存在も確認できたが、加熱温度が150℃以上になると塩化物イオンは検出されず、脱離したと考えられる。なお、シリカ担体に固定化した場合にはTGA測定により、200℃までは分解せず安定である。

現在、この固定化イオン液体層のイオン伝導度や誘電率を測定するために、インピーダンスアナライザーによる測定を進めており、固定化をしていないイオン液体の液膜の伝導度などとの比較も含めて当日発表を行なう予定である。

【Reference】

- (1) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada and Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* 2506 (2005).
- (2) C. Zhong, T. Sasaki, M. Tada and Y. Iwasawa, *J. Catal.* **242**, 357 (2006).
- (3) C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80**, 2365, (2007).
- (4) T. Sasaki, M. Tada, C. Zhong, T. Kume and Y. Iwasawa, *J. Mol. Catal. A-Chemical*, **279**, 200 (2008).