

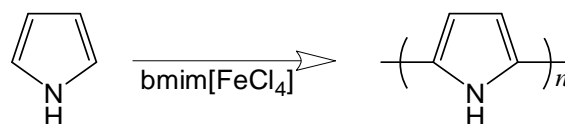
磁性イオン液体  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  中の導電性高分子ナノ粒子形成:

## 近赤外ラマン分光法による解析

(東大院理) ○安藤正浩、関栄根、濱口宏夫

【序】イオンのみから成るにも拘わらず常温で液体のイオン液体は、一般の分子液体にはない多くの物性を備えており、近年新たな化学反応の場として応用的研究がなされている。さらに、物理化学的な構造解析から、イオン液体は完全に均一な液体ではなく、いわゆる局所構造を有しているものと示唆されている。この様な構造的特徴は、イオン液体を化学反応の場として応用する際、特異的な現象を引き起こす要因となるものと期待される。

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 [1]。1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate,  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  は磁性イオン液体



として知られているが、これを溶媒として用い、ピロロールなどのモノマーと混合すると、即座に重合反応が進行し、導電性ポリマーが生成する。さらに、得られたポリピロロールは、数十ナノメートルの粒子状となることが確認された。これは本反応に特異的な現象であり、上述の局所構造に起因した現象と予想される。さらに、重合反応やドーピングはどのように進行するのか、また  $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  はどのような役割を担うのかなど、反応機構自身も大変興味深いものである。本研究ではラマン分光を用いて反応系の *in situ* 測定を行い、その解析を行った。

【実験】重合が進んだポリピロロールからは強い蛍光が生ずる。これを避けるため、本研究では 785nm などの近赤外光を励起光源として、ラマン分光測定を行った。 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  にモノマーを滴下混合させ、その後重合反応が進行していく過程において、連続的にラマン散乱光を検出し、反応混合物の時間分解ラマンスペクトルを取得した。

【結果と考察】得られたラマンスペクトルについて、ピロロール滴下前後の代表的なものを図1に示す。ピロロールモノマー滴下前、-5秒のスペクトルは、 $\text{bmim}[\text{FeCl}_4]$  そのもののスペクトルであり、 $330\text{ cm}^{-1}$  に見られる強いバンドは  $[\text{FeCl}_4]$  の Fe-Cl 全対称伸縮振動に帰属される。0秒でピロロールモノマーを添加すると、 $1146\text{ cm}^{-1}$  にピロロールの環呼吸振動に由来する鋭いピークが現れ、またベースラインの急激な上昇が見られる。特に滴下直後においてベースラインの上昇が顕著であり、重合が即座に進み形成されたポリピロロール微粒子による蛍光の影響と考えられる。その後、モノマー由来の  $1146\text{ cm}^{-1}$  のバンドは減少していき、滴下後数秒以内に、 $934, 1084, 1235, 1364, \sim 1590\text{ cm}^{-1}$  に新たなバンドが現れる。これらは全てポリピロロールに帰属されるバンドで、確かに重合が高速に進んでいる様子が分かる。

より詳細な解析のため、図2にポリピロロールに帰属される2つのバンドを拡大して示す。まず  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の C=C 伸縮振動に着目すると、時間の経過とともに、そのピーク位置は低

波数側へシフトし、バンド幅も減少していくような変化が見られる。 $C=C$  伸縮のバンドは、共役鎖長が長くなることでピーク位置が低波数側にシフトすることが知られている。従って今回の結果は、ポリピロール重合反応が進む過程で、共役鎖の成長が進み、かつ鎖長の分散が減少していく様子が見られたものと考えられる。

続いて、 $1084\text{ cm}^{-1}$ のC-H面内変角振動のバンドに着目すると、時間の経過とともに、低波数側に肩を持ったバンド形に変化していく様子が確認される。このバンドは、ポリピロールのドーパ状態と密接に関係したバンドであり、反応の過程でドーパ量が変化していることを示している。

また図1より、これと同様のタイムスケールにおいて、 $330\text{ cm}^{-1}$  ( $[FeCl_4]^-$ , Fe-Cl 全対称伸縮)のバンド強度の低下が見られる。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 $[FeCl_4]^-$ が消費され、また上の結果と合わせると、周囲に残存する $[FeCl_4]^-$ の量の変化により、成長が進むポリピロールのドーパ状態も変化したことを示唆する結果であると考えられる。

本研究では、 $bmim[FeCl_4]$ 中導電性ポリピロールナノ粒子合

成過程を、*in situ* ラマン分光測定により解析し、重合過程やドーパ状態の変化などについて興味深い知見が得られた。反応や測定条件の制御によって、より詳細な反応過程の解析ができるものと期待される。

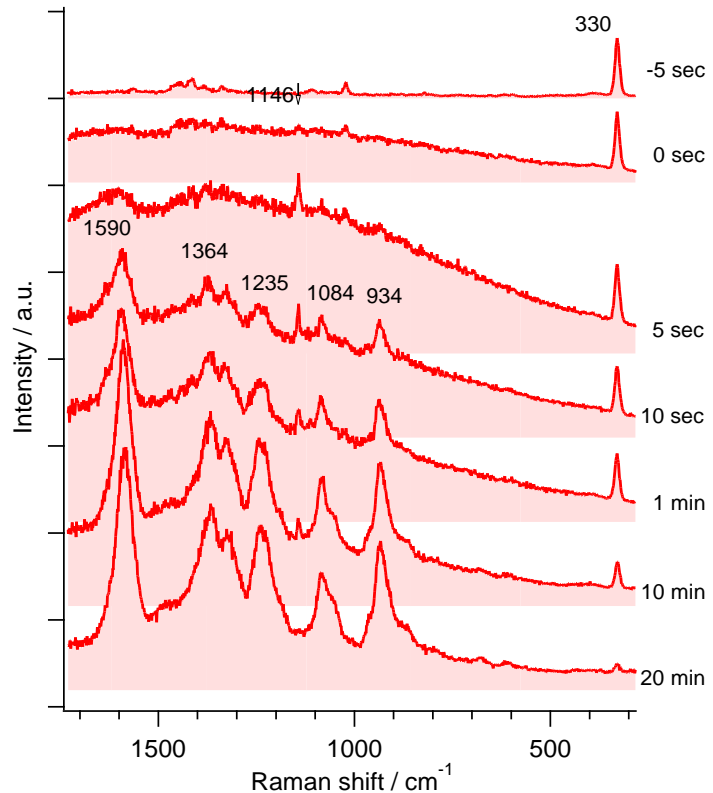


図 1.  $Bmim[FeCl_4]$ 中ポリピロール重合過程の時間分解ラマンスペクトル

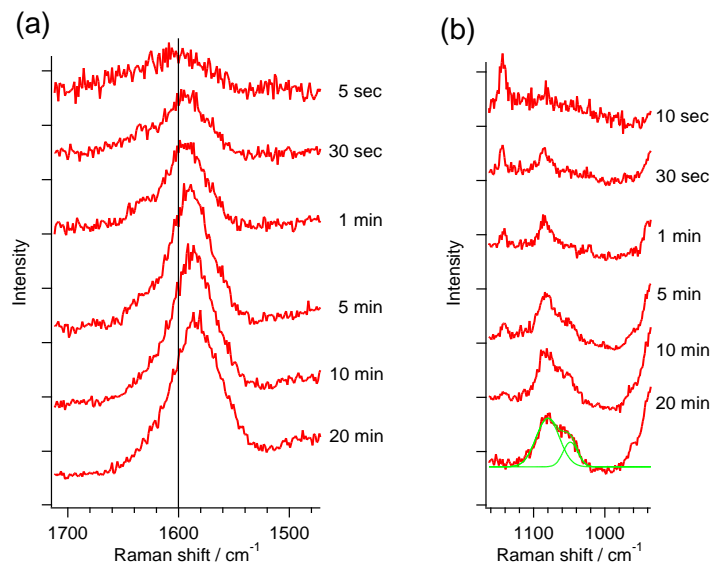


図 2. ポリピロール、 $C=C$ 伸縮振動(a), およびC-H面内変角振動(b)のバンド変化