

イオン液体[C_nmim]X (X: TFSA, PF₆)の液/液界面構造における アルキル鎖長依存性の研究

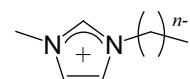
(名大院・理¹, 名大・VBL², 岡山大・RCIS³, Sogang大・物理⁴)

○岩橋崇^{1,2}, 鏡谷聡美¹, 酒井康成¹, 金井要³, 関一彦¹, Kim Doseok⁴, 大内幸雄¹

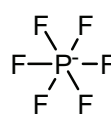
【序論】

化学合成の際に反応・分離・抽出の過程で一度は目にする液/液界面は、化学反応や物質選択・分離の場として機能する重要な界面である。また、混和・相分離の物理化学的観点からしても、液/液界面では両相からの競合吸着や吸着分子集合反応など微視的にも特徴的かつ興味深い挙動を示す。一方、新奇液体として近年注目を集めているイオン液体(IL)はカチオン・アニオンの組み合わせによってその物性を大きく変化させ、極性・非極性溶媒双方、さらには自らと同程度の極性を有する分子性液体とも界面を形成するといった従来の界面科学の常識に抵触しかねない興味深い性質を示す。このような特徴はイオン液体を形作る静電的相互作用、分子間の引力相互作用、エントロピー的な剛体斥力相互作用などの特異な構造的要因に起因するものと予想されるが、実験の困難さなどから、イオン液体のみならず一般的な分子性液体の液/液界面構造でさえ不明な点が多い。

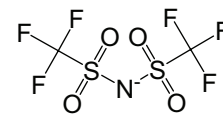
本研究ではイオン液体と分子性液体の液/液界面構造を分子レベルで理解することを目的として、界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生分光法(IVSFG)を測定手法として用い、一連の検討を加えた。試料のイオン液体には 1-alkyl-3-methylimidazolium ([C_nmim]⁺; Fig.1a) をカチオン、hexafluorophosphate (PF₆⁻; Fig.1b) 及び bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA; Fig.1c) をアニオンとして有する化合物群を選択し、アルキル鎖長依存性を評価した。分子性液体には非極性溶媒として CCl₄、極性溶媒として水(重水)、さらにイオン液体と同程度の極性を有するとされるアルコール(C_nD_{2n+1}OH, n = 2-4)を選択した。



(a) [C_nmim]⁺カチオン



(b) PF₆⁻アニオン



(c) TFSA アニオン

Fig.1: (a)[C_nmim]⁺カチオンと(b)PF₆⁻アニオン、(c)TFSA アニオンの分子構造

【赤外-可視和周波発生振動分光法】

IVSFG は二次の非線形光学効果を用いた振動分光法であり、可視光(ω_{vis})と波長可変の赤外光(ω_{ir})を入射したときに発生する和周波光($\omega_{\text{sf}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{ir}}$; Fig.2)を観測する。対称性の議論から和周波光は反転対称性を持たない系からのみ発生するが、液体のような等方性媒質では表面・界面のみ反転対称中心を欠くため、和周波光は表面・界面でのみ発生し、従って表面・界面選択性の高い測定手法とされている。発生する和周波光の強度 $I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}})$ は非共鳴項 χ_{NR} と共鳴項 χ_{R} から以下のように表される。

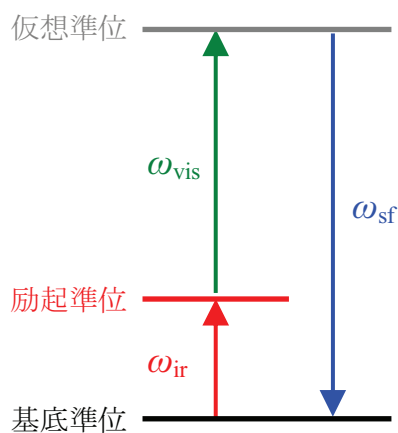


Fig.2: IVSFG のエネルギーダイアグラム

$$I_{\text{sf}}(\omega_{\text{ir}}) \propto |\chi_{\text{NR}} + \chi_{\text{R}}|^2 = \left| \chi_{\text{NR}} + \sum_q \frac{A_q}{\omega_{\text{ir}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2$$

ここで、 A_q 、 ω_q および Γ_q はそれぞれ q 番目の基準振動モードにおける振幅強度、共鳴周波数および減衰係数である。得られた SFG スペクトルを上記の式を用いてフィッティングすることで、表面・界面分子の配向状態や分子間相互作用状態などを検討することができる。

【実験】

IVSFG 測定システムはピコ秒アクティブパッシブモードロック Nd:YAG レーザー (EKSPLA 製 PL2143B、パルス幅 ~ 21 ps、10Hz、1064nm)を基本とし、出力の第三次高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生させ、さらに基本波との差周波を取ることにより波長可変赤外光パルスを得ている。可視光パルスとは第二次高調波(532nm)を用いた。

IVSFG 測定は IL 薄膜を目的の溶媒に接触させ、形成された液/液界面に可視光と赤外光をそれぞれ入射角 70° 、 50° で集光した。反射方向に発生する和周波光(SF 光)はモノクロメータや各種フィルターにて迷光を除去した後、光電子増倍管にて検出した。

【結果と考察】

Fig.3 は $[C_8mim]TFSA$ /空気 $\cdot CCl_4$ \cdot 水(重水)のそれぞれの界面におけるカチオンの CH 伸縮振動モード領域とアニオンの $CF\cdot SO$ 伸縮振動モード領域の SFG スペクトル(偏光組み合わせ:SF \cdot 可視 \cdot 赤外 = s \cdot s \cdot p)であり、カチオン \cdot アニオン双方とも空気や CCl_4 との界面のスペクトル形は比較的似ていることが分かる。空気との界面において $[C_8mim]^+$ カチオンのオクチル鎖は気相、TFSA アニオンの SO_2 基はイオン液体相へ向けて極性配向することから、これらスペクトルの相似性は CCl_4 との界面でオクチル鎖は CCl_4 相、 SO_2 基はイオン液体相に向けて極性配向することを示している。一方、水(重水)との界面では $[C_8mim]^+$ カチオンのスペクトルに明確なピークは観測されなかったものの、TFSA アニオンのスペクトルからは非常に広帯域化した SO_2 基由来のピークが観測された。SFG の選択律によれば、SFG 不活性である官能基はランダムに配向する、もしくは自らのバルクへ極性配向する場合であるとされ、⁽¹⁾ よって水(重水)界面では $[C_8mim]^+$ カチオンのオクチル鎖はランダムに配向する、もしくはイオン液体相に向けて極性配向すると考えられる。一方、TFSA アニオンのスペクトルにおけるピークの広帯域化は SO_2 基と水分子との多様な水素結合によるものと考えられ、水(重水)界面で TFSA アニオンは SO_2 基を水相へ向けて極性配向するものと解釈できる。水界面においてアニオンが極性配向するにもかかわらずカチオンがランダム配向するとみなすのは不自然であり、したがってカチオンのオクチル鎖はイオン液体相へ向けて極性配向するものと考えられる。MD 計算の結果によれば、⁽²⁾ アニオンは異なるものの $[C_8mim]PF_6$ /水界面においてオクチル鎖はイオン液体相へ向けて極性配向することが予測されており、我々の解釈と矛盾しない。

討論会当日はイオン液体の液/液界面構造におけるカチオン及びアルコールのアルキル鎖長依存性についても詳しく議論を行う予定である。

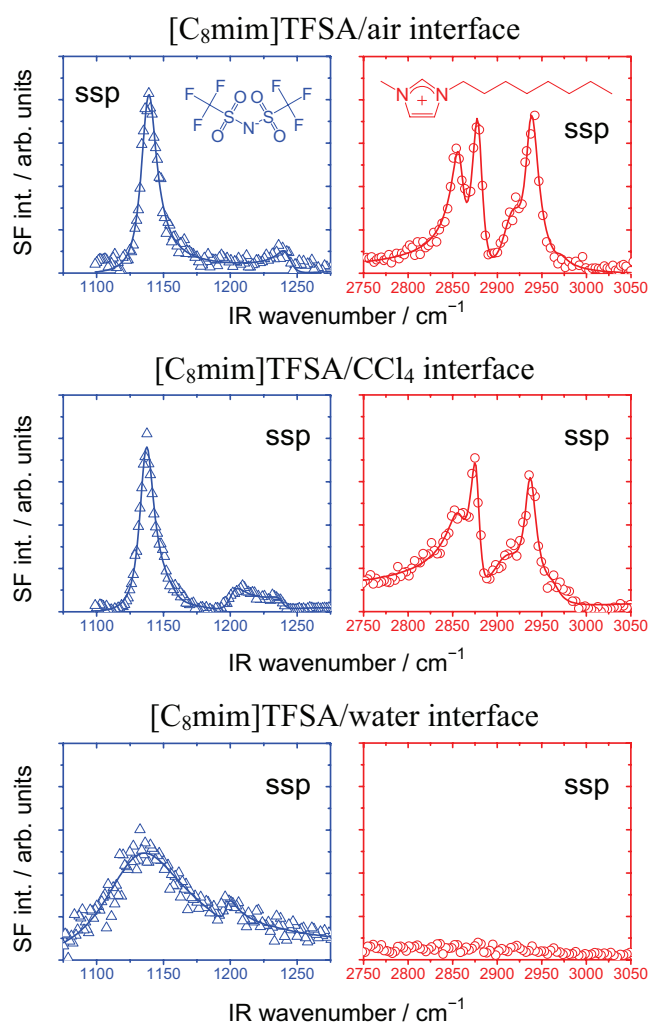


Fig.3: 各界面における(左側)TFSA アニオンと(右側) $[C_8mim]^+$ カチオンの SFG スペクトル

【参考文献】

- (1) J. Sung et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18507.
- (2) A. Chaumont et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 18964.