

## 赤外-可視和周波発生分光法を用いたイオン液体[C<sub>4</sub>MIM]Xの 気/液界面構造におけるアニオン依存性の研究

(名大院理<sup>1</sup>・名大物質国際研<sup>2</sup>・名大高等研究院<sup>3</sup>・Sogang大<sup>4</sup>・東大院理<sup>5</sup>)

○岩橋崇<sup>1</sup>, 遠山達哉<sup>1</sup>, 金井要<sup>1</sup>, 関一彦<sup>1,2,3</sup>, Doseok KIM<sup>4</sup>, 浜口宏夫<sup>5</sup>, 大内幸雄<sup>1</sup>

### 【序論】

イオン液体は常温付近で液体状態をとる塩であり、非常に低い蒸気圧や無機・有機物質に対する優れた溶解性、高いイオン伝導性など、通常の分子液体では持ち得ないユニークな特性を有する。このような特性を生かして、現在グリーンケミストリーや電気化学の分野では応用研究が精力的に進められている。一方、物理化学的な基礎研究には遅れが認められており、特にイオン液体の表面・界面における物性や構造に関する研究は未だ発展途上であるといっても過言ではない。

本研究では、イオン液体の表面・界面構造とそれに関連する物理化学現象の解明を目的として、イオン液体の気/液界面構造を赤外-可視和周波発生分光法 (IVSFG) を用いて検討した\*。IVSFG は二次の非線形分光法であることから表面敏感な測定法であり、さらに入射光の一つとして赤外光を掃引することで界面構造における振動分光法の立場からの検討が可能である。試料としては、広くその応用や基礎物性が研究されている 1-alkyl-3-methylimidazolium イオン ([C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>; Fig.1) をカチオンとする化合物群を選択し、その界面構造におけるアニオン依存性 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>, NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, etc...; Fig.2) を検討した。また、これまでに行ってきたイオン液体 [C<sub>n</sub>MIM]BF<sub>4</sub> の気/液界面構造におけるアルキル鎖長依存性の研究結果とも併せて比較検討を行った。

### 【実験】

イオン液体は、Fig.3 の反応経路により合成した。

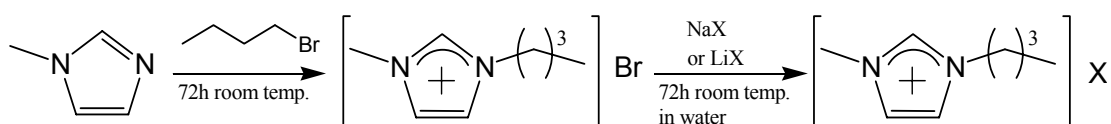


Fig.3: [C<sub>4</sub>MIM]X の反応経路

生成物の純度評価は <sup>1</sup>H-NMR により行い、>99wt%であることを確認した。

IVSFG 測定システムには Fig.4 に示すようなレーザーシステムを用いた。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、パルス幅~21ps、10Hz) を基本とし、出力の第三高調波のパラメトリック発振により近赤外光を発生し、それと基本波との差周波混合により波長可変赤外光パルスを得た。可視光パルスとしては第二次高調波を用いた。

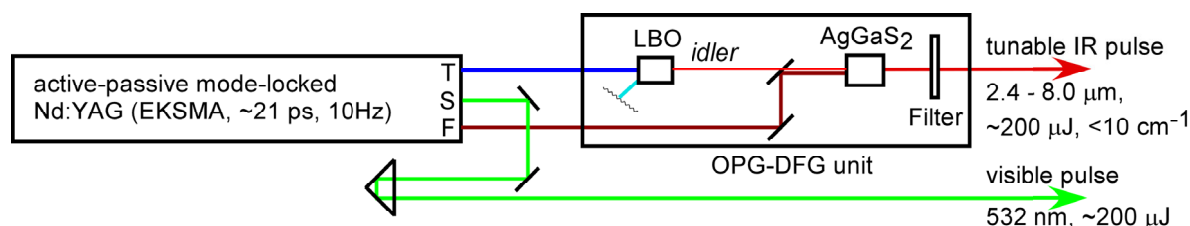


Fig.4: IVSFG レーザーシステム

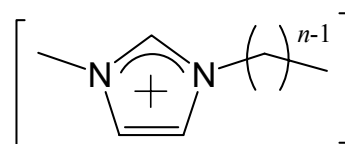
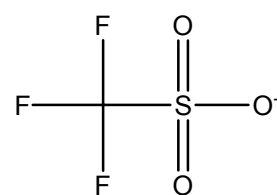
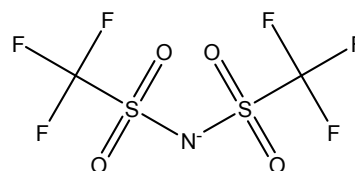


Fig.1: [C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>カチオン



Trifluoromethanesulfate (OTf<sup>-</sup>)



Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>)

Fig.2: アニオンの構造

IVSFG 測定は Fig.5 のようなセットアップで行った。ガラス製容器に入れた液体表面に直接可視光と赤外光をそれぞれ入射角  $69^\circ$ 、 $50^\circ$  で集光し、反射方向に発生する和周波光(SF 光)は光電子増倍管で検出した。赤外光の波数は塩化水素の回転振動吸収線を用いて校正し、Z-cut quartz を参照試料として用いて SFG スペクトルの規格化を行った。本研究では赤外光の測定波数をアルキル鎖の CH 伸縮振動領域に設定し、アルキル鎖のメチル、メチレンの伸縮振動モードを観測した。

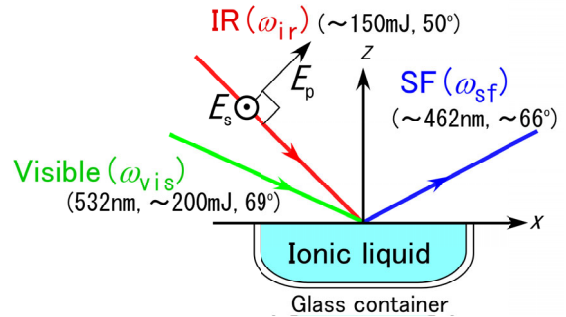


Fig.5: IVSFG 測定のサンプルセットアップ

### 【結果と考察】

Fig.6 に $[C_4MIM]X$  ( $X \cdots BF_4^-, OTf^-, NTf_2^-$ ) の SFG スペクトルを示す。偏光組み合わせはそれぞれ SF 光、可視光、赤外光の順に s-s-p の結果を示した。Fig.7 は $[C_nMIM]BF_4$  ( $n=4 \sim 11$ ) の SFG スペクトル(ssp)である。Fig.7 における実線は理論フィッティングの結果であり、ピークの帰属は Table.1 にまとめた。

Fig.6, 7 より全体の SFG シグナル強度はアルキル鎖長にはほとんど依存しない一方、アニオンには大きく依存性することが分かる。このようなシグナル強度変化の原因としては以下の二つが考えられる。

- ① 分子の配向性の変化
- ② 表面分子密度の変化

シグナル強度はアニオンが  $BF_4^-$  であるときに最も強く、 $NTf_2^-$  であるときに最も弱くなっており、これはアニオンのサイズに対応する。すなわち、アニオンのサイズが大きいときはシグナルは弱く、サイズが小さいときはシグナルは強くなっている。これより、シグナル強度変化には表面分子密度の変化が影響することが予想される。

この結果は、アルキル鎖長依存性の研究(Fig.7)において提案されたイオン液体の気/液界面構造モデル(Fig.8)と矛盾しない。もし、界面において Fig.8 のようにイミダゾリウム環とアニオンが静電相互作用により層を形成するのであれば、表面分子密度はアニオンのサイズに強く依存するはずであり、この結果は本構造モデルの妥当性を支持する。

なお、当日はスペクトルの定量解析からより詳細な議論を展開する予定である。

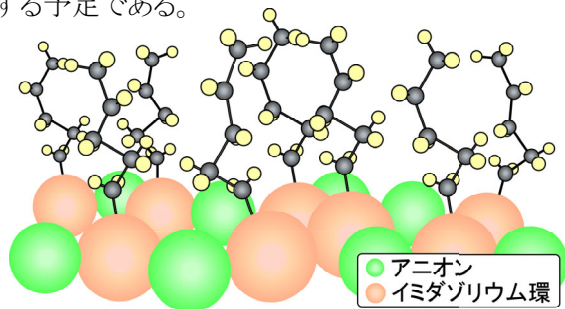


Fig.8: イオン液体表面構造のモデル構造

\*T.Iimori et al., *Chem.Phys.Lett.*, **2004**, 389, 321-326

J.Sung et al., *Chem.Phys.Lett.*, **2004**, 406, 495-500

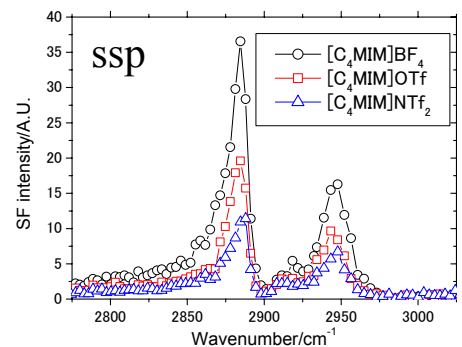


Fig.6:  $[C_4MIM]X$  の SFG スペクトル

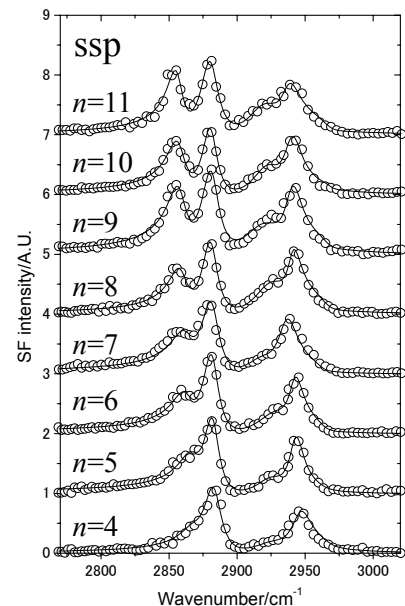


Fig.7:  $[C_nMIM]BF_4$  の SFG スペクトル

sym- $CH_3$	$\sim 2882cm^{-1}$
sym- $CH_3FR$	$\sim 2943cm^{-1}$
asym- $CH_3$	$\sim 2970cm^{-1}$
sym- $CH_2$	$\sim 2846cm^{-1}$
asym- $CH_2$	$\sim 2915cm^{-1}$

Table.1: ピークの帰属