

1A02 イオン液体 trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide | 水界面を横切るイオン移動に見られる自己阻害効果

(京大院工) ○^{やまうちたかのり}山内隆典・^{きたずみゆうき}北隅優希・^{にし}西直哉・^{なおや}かきうち垣内隆

【緒言】イオン液体 trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide ([TOMA][C₄C₄N])と水(W)の間の界面を横切るイオン移動のサイクリックボルタモグラム(CV)において、単純な拡散で説明できない掃引速度依存性が見出されている[1]。perfluorooctanoate (PFOA⁻)と tetrapropylammonium (TPrA⁺)のイオン移動 CV では、電流は濃度に比例せず、拡散律速から計算される値より小さい[2]。TPrA⁺の場合、W から [TOMA][C₄C₄N]へ移動した TPrA⁺の界面近傍での濃度が溶解度に達することが自己阻害の原因であることを報告した[2]。PFOA⁻の場合、それでは説明できず、界面の [TOMA][C₄C₄N]側で何らかの集合体を形成していると考えた。本研究では bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (C₁C₁N⁻)のイオン移動電流の濃度依存性を検討し、自己阻害効果を PFOA⁻と TPrA⁺と比較した。

【実験】移動イオンとして C₁C₁N⁻、支持塩として 0.1 M の LiCl を含む W 相をつめたマイクロピペットを [TOMA][C₄C₄N]に浸漬することで、微小 [TOMA][C₄C₄N]W 界面を形成した。25 °C で CV を記録した。

【結果】CV における順掃引時の電流 I を W 相中の移動イオンの仕込み濃度 c に対してプロットした (図)。イオン移動電流が拡散律速であれば、電流と濃度は比例関係になるはずである。しかし、C₁C₁N⁻のイオン移動電流は、7 mM を超える高濃度域では濃度に比例しなかった。このことから、C₁C₁N⁻イオンが移動する際にも TPrA⁺や PFOA⁻の場合と同様、自己

阻害が起きていると考えられる。C₁C₁N⁻は PFOA⁻と同じ一価のアニオンだが、C₁C₁N⁻のほうが自己阻害効果は小さかった。C₁C₁N⁻も PFOA⁻と同様に集合体を形成するが、PFOA⁻と比べて形成しづらいと考えられる。

【参考文献】

[1] T. Kakiuchi, Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, *ChemPhysChem*, 11 (2010) 2912.

[2] 山内隆典, 北隅優希, 西直哉, 垣内隆, 2011年日本分析化学会第60年会 Y1110.

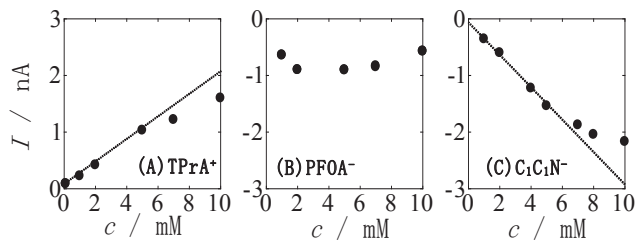


図. 電流の濃度依存性. 電位 -269 mV(A), -350 mV(B), -377 mV(C)での電流値. ピペット先端内径: 10 μ m(A), 14 μ m (B, C). 掃引速度はすべて 50 mVs⁻¹. 点線は見た目上のガイドライン.