

3C04

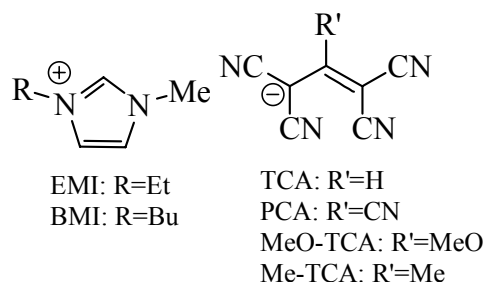
1,1,3,3-テトラシアノアリル系陰イオンを用いたイオン液体の開発

(京大院理¹・京大低物セ²) 近藤雅稔¹・吉田幸大¹・斎藤軍治^{1,2}

【序】

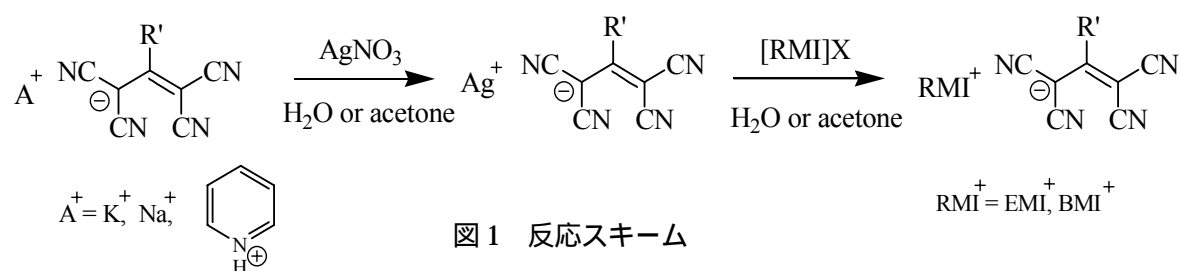
イオン液体はイオンのみで構成された塩であり、室温以下もしくは 100 °C 以下の融点を持つ。その特徴として高いイオン伝導性、非常に低い蒸気圧、引火性や可燃性がほぼないことが挙げられる。

当研究室では、高イオン伝導性を有するイオン液体の開発を目的とし、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ジシアナミド[EMI][N(CN)₂]が室温で $2.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ と高イオン伝導性を有することを報告した^[1,2]。今回、陰イオンが化学修飾可能な高イオン伝導性イオン液体の開発を目的として、1,1,3,3-テトラシアノアリル(TCA)系陰イオンに着目した。TCA系陰イオンはN(CN)₂陰イオンに比べ分子量並びに分子サイズが大きいために伝導性の減少が予想されるが、電荷が非局在しており2位に種々の置換基を導入できる。



【実験】

既報の方法に従い K[TCA], pyridinium[PCA], Na[MeO-TCA], pyridinium[Me-TCA] を合成し、水もしくはアセトン中での AgNO₃ との複分解により Ag 塩を合成した。さらに、水もしくはアセトン中での [EMI]I 及び [BMI]Br との複分解により目的物を得た(図1)。生成物は¹H-NMR、IR、エネルギー分散型X線分析(EDS)、及び元素分析により同定した。



得られた[EMI][TCA], [BMI][TCA], [EMI][PCA], [BMI][PCA]のDSC、密度、イオン伝導性、粘性測定を行った。

【結果と考察】

[BMI][TCA]のみが室温で赤色液体であり、[EMI][TCA], [EMI][PCA], [BMI][PCA]は室温で黄色固体であった。表1にDSC測定より求めた上記4種の塩の熱的特性、[BMI][TCA]の密度、[EMI][PCA]を除く3種の塩の50 °Cでの粘度及び伝導度を示す。陰イオンをTCAからPCAに置き換えることによ

り、融点が大きく上昇し

ていることが分かる。これは、PCA 陰イオンと RMI 陽イオンの 2 位の水素との水素結合が、TCA 塩の場合と比較して強いためだと考えられる。

表 1 今回合成した 4 種の塩の熱的特性、密度、粘度、伝導度

	ガラス転移点	融点	密度	粘度(50°C)	伝導度(50°C)
	/°C	/°C	/g cm ⁻³	/cP	/10 ⁻³ S cm ⁻¹
[EMI][TCA]	a	42	b	38	7.3
[BMI][TCA]	-62	20	1.09	44	4.6
[EMI][PCA]	a	115	b	b	b
[BMI][PCA]	a	42	b	65	3.1

図 2 に粘度の温度依存性

を、図 3 にイオン伝導度の温度依存性を示す。測定した 3 種の塩はいずれも Arrhenius 的挙動を示した。陰イオンを TCA から PCA に変えることにより、粘性は高くなり伝導性は低くなること分かる。また、陽イオンのアルキル鎖長を短くする(BMI→EMI)ことにより粘性は低くなり、伝導性は高くなる。[BMI][TCA] の室温での粘度、並びにイオン伝導度(粘性 192 cP, 伝導度 $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)を[BMI][N(CN)₂]の値(粘性 29 cP, 伝導度 $1.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)と比較すると、[BMI][TCA] の粘度は約 7 倍高く、伝導度は約 8 倍低い。

イオン液体中の会合度を定性的に評価する値として Walden 積 $A\eta$ [A : モル伝導度, η : 粘性。完全解離 KCl 希釈水溶液の値 ($100 \text{ S cm}^2 \text{ cP mol}^{-1}$) から小さくなるほど会合体の形成を示唆する]を計算した。[BMI][TCA] の Walden 積は $69 \text{ S cm}^2 \text{ cP mol}^{-1}$ と見積もられ、[BMI][N(CN)₂]の値 ($62 \text{ S cm}^2 \text{ cP mol}^{-1}$) より大きい^[2]。これは N(CN)₂ 陰イオンに比べて TCA 陰イオンの大きな電荷の非局在が、RMI 陽イオンとのクーロン相互作用を減少させているためと考えられる。

MeO-TCA 塩、Me-TCA 塩については当日発表する。

【参考文献】

[1] Y. Yoshida et al., *Inorg. Chem.*, **43**, 1458 (2004). [2] Y. Yoshida et al., *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4742 (2007).

a: 観測されず b: 測定できず

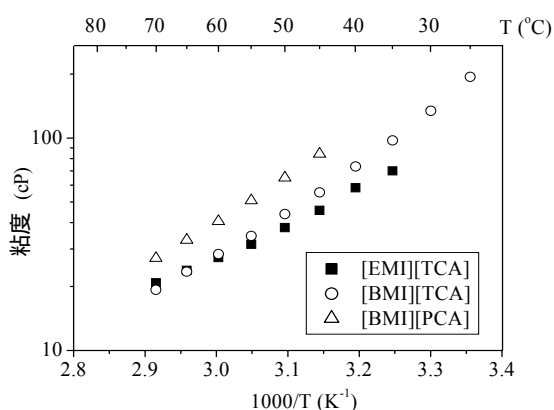


図 2 粘度の温度依存性

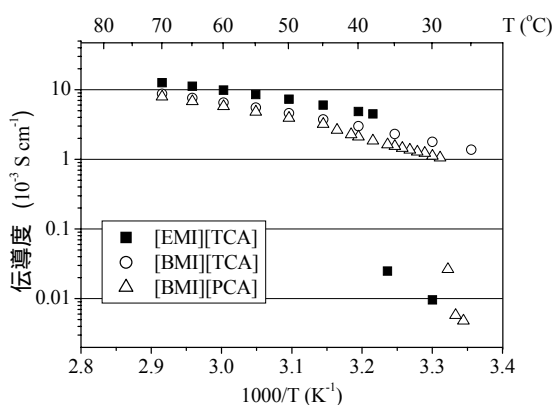


図 3 イオン伝導度の温度依存性