

イオン液体の水溶液中における微視的混合状態  
 —過剰部分モルエンタルピーからの解析—  
 (千葉大院自然<sup>1</sup>, 千葉大院融合<sup>2</sup>, Univ. British Columbia<sup>3</sup>)

○加藤 仁<sup>1</sup>, 西川恵子<sup>2</sup>, 古賀精方<sup>3</sup>

**【序】** 我々はこれまで、水の構造に及ぼす溶質の効果を調べるため、Gibbs エネルギーの高次微分量の解析による新しい方法論からの熱測定を展開してきた<sup>1)</sup>。まず、1-Propanol(1P)-溶質(S)-H<sub>2</sub>O の3成分系で1P成分の過剰部分モルエンタルピー、 $H_{1P}^E$ を実測する。さらに、 $H_{1P}^E$ を1Pの物質で図上微分することでエンタルピー的1P-1P相互作用、 $H_{1P-1P}^E$ が決定される。1P-H<sub>2</sub>Oの2成分系では $H_{1P-1P}^E$ の1P濃度依存性には1P濃度の小さい領域でピークを伴う。一方3成分系では、Sの影響によりこのピークが形を保ちながら変化する。このピークの変化の仕方をプローブとし、Sが水に及ぼす影響を調べていく。Fig. 1に、Sの性質に応じたピークの変化の仕方をまとめた。ピーク位置の動き方には、溶質の疎水性、親水性といった情報が反映され、また動き方の度合いから、その性質の強さをそれぞれ求めることができる。

我々はこの方法を用い、イオン液体を構成するイオンの疎水性および親水性について調べた。イオン液体はイオンからなるにも関わらず室温で液体状態の物質群であり、一般的な塩とどのように異なる性質を示すのかは基礎科学的にも興味深い。anionの系列として、典型的なイオンであるPF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (OTF), N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> (TFSI; Fig. 2)を、cationについては、1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium ([BMMIM]; Fig.3)をサンプルとし、対イオンをそれぞれNa<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>として実験を行った。

**【実験】**  $H_{1P}^E$ の測定には、我々が製作した滴定熱量計を使用した。数種類の濃度のNaPF<sub>6</sub>, NaOTF, NaTFSI(株式会社ジェムコより試料提供), [BMMIM]Clの各水溶液を試料とし、1Pを混合する際の $H_{1P}^E$ を測定した。さらに、 $H_{1P}^E$ を1Pの濃度で図上微分することで $H_{1P-1P}^E$ を求めた。測定は25°Cで行った。[BMMIM]Clは1,2-dimethylimidazoleを出発物質として合成し、<sup>1</sup>H NMRで構造を確認した。

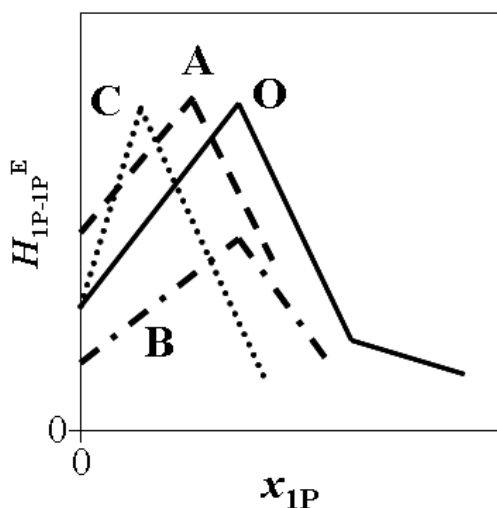


Fig. 1 Sketch of the  $x_{1P}$ -dependences of  $H_{1P-1P}^E$  for binary 1P-H<sub>2</sub>O (O), and ternary 1P-H<sub>2</sub>O-S. (a) for hydrophobic solutes, (b) for hydrophilic solutes, and (c) for a hydration center

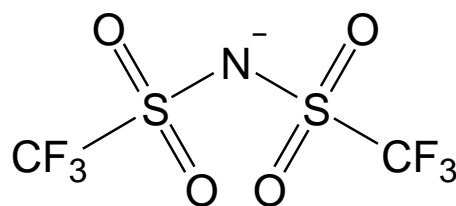


Fig. 2 The molecular structure of TFSI.

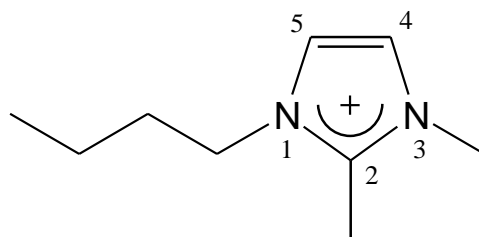


Fig. 3 The molecular structure of [BMMIM]<sup>+</sup>.

**【結果と考察】** 実験結果の一部として、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaTFSI}$  についての  $H_{1\text{P}-1\text{P}}^E$  の 1P 濃度依存性を Fig. 4 に示す。これまでの実験<sup>2)</sup>および第一原理分子動力学計算<sup>3)</sup>により、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ は水中で Hydration center として働くことがわかっている。つまり、 $\text{Cl}^-$ は 2.3 個、 $\text{Na}^+$ は 5.2 個の水分子を水和するものの、水和に関与しないバルクの水には影響を及ぼさない。このような  $\text{Na}^+$ の効果を差し引くと、いずれの anion も両親媒性の挙動を示した。疎水性、親水性としての強さを我々がこれまでに実験を行ってきた一般的なイオンと比較すると、イオン液体を構成するイオンは非常に強い疎水性、かつ親水性を持つ両親媒的であることが分かった。またその強さは  $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- \approx \text{OTF}^-$  (疎水性)、 $\text{TFSI}^- > \text{PF}_6^- > \text{OTF}^-$  (親水性)の順であり、これは対イオンを固定したイオン液体の融点の大小関係に概ね対応した(例えば、 $[\text{BMIM}]^+$ 塩の融点は  $-4^\circ\text{C}$  ( $\text{TFSI}^-$ )、 $9.5^\circ\text{C}$  ( $\text{PF}_6^-$ )、 $16^\circ\text{C}$  ( $\text{OTF}^-$ ) である)。これらの実験結果から、各イオンの極性、非極性の関係が塩の融点を劇的に下げる要因の一つの可能性になるのではないかと考えられる。

一方、我々はこれまでに、同じく典型的な cation である 1-methyl-3-butylimidazolium ( $[\text{BMIM}]^+$ ) についての研究を行っており<sup>4)</sup>、その結果、 $H_{1\text{P}-1\text{P}}^E$  のパターンの変化の仕方は、典型的な両親媒性であった。これはブチルおよびメチル基に由来する疎水性とイミダゾールイオンの強い親水性が複合的に働いているためである。一方で $[\text{BMIM}]^+$ のイミダゾール環 2 位の水素を炭素に置換した $[\text{BMMIM}]^+$ からなる塩の融点は、anion の種類によるが一般に $[\text{BMIM}]^+$ 塩より  $100^\circ\text{C}$  程度も高いことが知られている。討論会では、実験から求められたイミダゾリウム環 2 位の水素のメチル置換による影響についても報告する予定である。

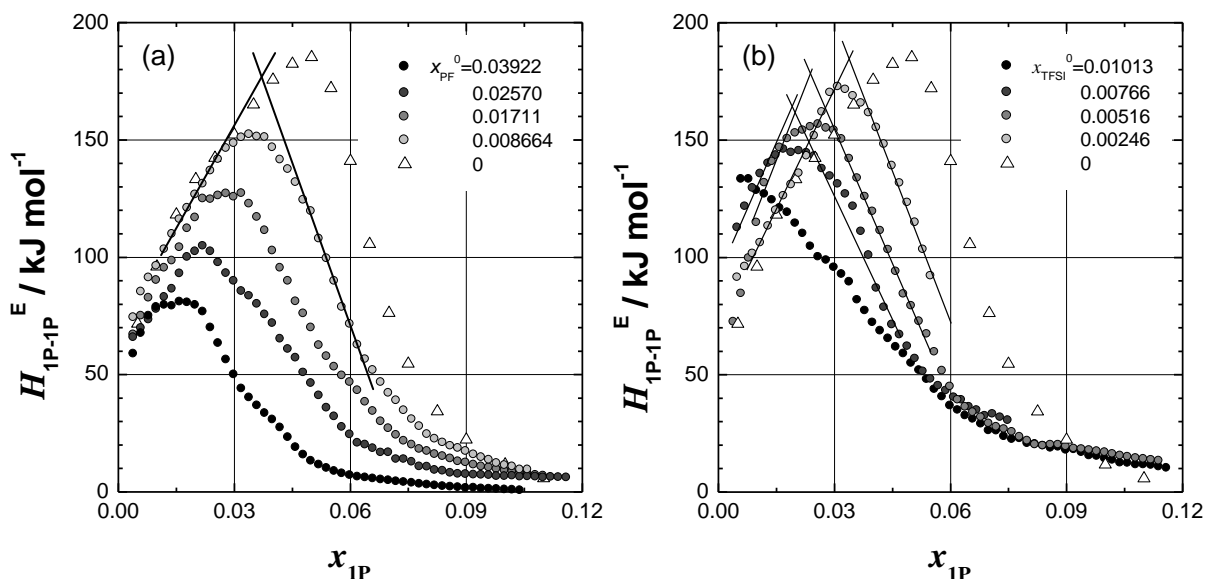


Fig. 4 Enthalpic interaction function for 1P-H<sub>2</sub>O-X, X=NaPF<sub>6</sub>(a), NaTFSI(b)

## References

- 1) Y. Koga ; “*Solution Thermodynamics and Its application to aqueous solutions : A Differential Approach*” Elsevier, Amsterdam (2007)
- 2) P. Westh, H. Kato, K. Nishikawa, Y. Koga ; *J. Phys. Chem. A* **110**, 2072 (2006).
- 3) J. A. White, E. Schewgler, G. Galli, G. J. Gygi ; *J. Chem. Phys.* **113**, 4668 (2000).
- 4) K. Miki, P. Westh, K. Nishikawa, Y. Koga ; *J. Phys. Chem. B* **109**, 9014 (2005).