

2P065

ジカチオン型イオン液体の物性評価：モノカチオン型イオン液体との比較

(千葉大・院融合科学)

○万代 俊彦, 西川 恵子, 城田 秀明

【緒言】

イオン液体は、イオン対で構成されながら、室温付近で液体状態を示す塩である。これまでに様々なイオンの組み合わせから成る多種多様なイオン液体が報告されており、その分子構造と物性の関係について特に研究が行われている¹⁾。本研究では、これまであまり報告のなかったジカチオン型イオン液体に注目した。2つのカチオンをアルキル鎖やポリエーテル鎖などのスペーサーでつないだジカチオンのイオン液体は、粘度や密度、熱安定性が高いということが報告されている^{2,3)}。しかしながら、これらジカチオン型イオン液体の構造と様々なバルク物性との相関は、不明な部分が多い。そこで私たちは、典型的なイオン液体の構成カチオンであるイミダゾリウムをベースにしたジカチオン型イオン液体を合成し、密度、融点などのバルク物性におけるスペーサーのアルキル鎖長やカウンターアニオン種の効果について検討した。また、モノカチオン型イオン液体と比較することにより、ジカチオン型イオン液体の特異性を抽出することを試みた。

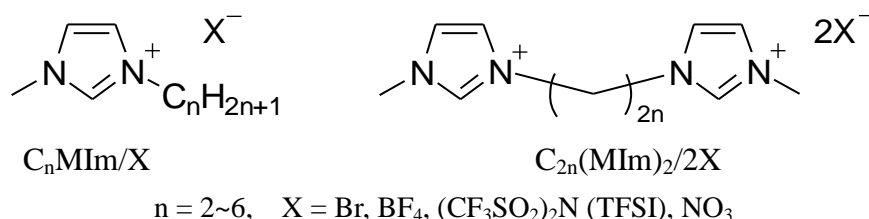


Chart 1. Chemical Structures of Monocationic and Dicationic Ionic Liquids

【実験】

ジカチオン型イオン液体およびモノカチオン型イオン液体 ($X = \text{Br}$) は 1-Methylimidazole と Dibromoalkane または 1-Bromoalkane を出発物質として、既報の報告を参考にして合成した^{2,3)}。その他のアニオン ($X = \text{BF}_4, \text{TFSI}, \text{NO}_3$) を有するイオン液体は適当な溶媒中でイオン交換することを得た。生成物はすべて真空乾燥機で乾燥し、その純度および構造は元素分析および ¹H-NMR によって確認した。

【結果と考察】

$C_4\text{MIm}/X$ および $C_8(\text{MIm})_2/2X$ の分解温度(T_d)を Table 1 に示す。 T_d は熱重量分析において重量が 10%減少した温度とした。Table 1 から分かるように、ジカチオン型イオン液体はアルキル鎖長が対応するモノカチオン型イオン液体よりも高い熱安定性を示すことが明らかになった。

Table 1. Thermal Decomposition Temperatures (T_d) of $C_4\text{MIm}/X$ s and $C_8(\text{MIm})_2/2X$ s.

X	T_d (°C)	
	$C_4\text{MIm}/X$	$C_8(\text{MIm})_2/2X$
Br	246.0	288.5
BF ₄	292.7	362.4
TFSI	403.0	421.1

$C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSI}$ および $C_n\text{MIm}/\text{TFSI}$ の融点 (T_m)およびガラス転移温度(T_g)とアルキル鎖長の相関⁴⁾を Fig. 1 に示す。 $C_n\text{MIm}/\text{TFSI}$ は $n = 2\sim 6$ において全て融点を示したのに対し、 $C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSI}$ は $n = 2$ を除いて全てガラス転移を示した。また、 $n = 2$ における融点を比較すると、ジカチオン型イオン液体の方がモノカチオン型イオン液体よりも約 60°C 高い。ジカチオン型イオン液体は対応するモノカチオン型イオン液体よりアルキル鎖長が長い為、より多くの複雑なコンフォメーションをとりえる。この結果、アルキル鎖長が対応するモノカチオン型イオン液体よりも融点を示しにくく、ガラス転移しやすくなると考えられる。

一方 Fig. 2 に 24°C における $C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSI}$ および $C_n\text{MIm}/\text{TFSI}$ の密度とアルキル鎖長の相関を示す。Fig. 2 から分かるように、 $C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSI}$ は $C_n\text{MIm}/\text{TFSI}$ よりも高い密度を示した。また興味深いことに、ジカチオン型イオン液体はモノカチオン型イオン液体と同様の密度に関するアルキル鎖長依存性を示した。溶液の密度に影響を及ぼす物理因子として、自由体積が挙げられる。ジカチオン型イオン液体とモノカチオン型イオン液体が同様のアルキル鎖長依存性を示したことから、これらのイオン液体はアルキル鎖長増大に伴う自由体積の変化の傾向が同じであると考えられる。

以上の結果から、ジカチオン型イオン液体はアルキル鎖長が対応するモノカチオン型イオン液体よりも熱安定性、融点、密度が高く、またスペーサーのアルキル鎖長がイオン液体のバルク物性に大きく影響を及ぼすことが明らかになった。発表当日は、これら種々のイオン液体の粘度および極性についても議論をする。

【参考文献】

- 1) 大野弘幸監修, *イオン液体 II : 驚異的な進歩と多彩な近未来* (シーエムシー出版, 2006).
- 2) K. Ito, N. Nishina, H. Ohno, *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1295.
- 3) J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 593.
- 4) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, *15*, 2267.

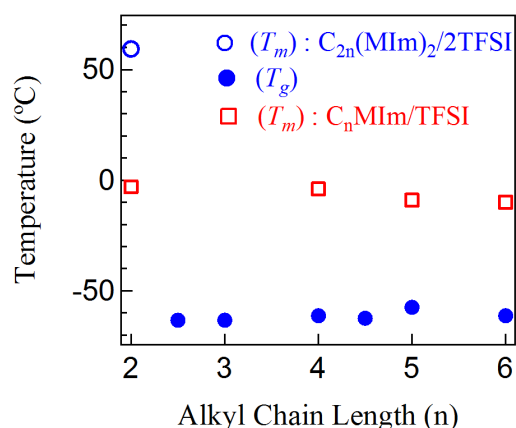


Fig. 1 Melting Points or Glass Transition Temperatures of $C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSIs}$ and $C_n\text{MIm}/\text{TFSIs}$.

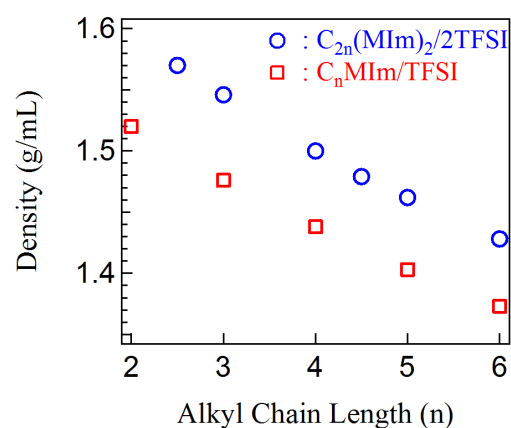


Fig. 2 Densities of $C_{2n}(\text{MIm})_2/2\text{TFSIs}$ and $C_n\text{MIm}/\text{TFSIs}$.