

イオン液体 $[C_n\text{mim}]PF_6$ の融解過程の観察

(千葉大院・融合) ○遠藤 太佳嗣, 西川 恵子

**【緒言】** イオン液体とは、強いクーロン相互作用を持ちながら、室温付近で液体状態を保つ塩である。難揮発性・難燃性・優れた溶解能を持つことから、リサイクルが容易なグリーン溶媒として注目を集めている。また、熱力学的観点からも、低い融点や前駆融解現象等、ユニークな性質を示す点で興味深いサンプルである。

近年、典型的なイオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ( $[C_4\text{mim}]\text{Br}$ )の前駆融解領域において、発熱・吸熱をリズム的に繰り返す融解挙動が、nW レベルの安定性を持つ超高感度 DSC 測定から観察された<sup>1</sup>。しかしながら、DSC 測定は熱の出入りに敏感である一方で、分子レベルの構造情報を直接得ることは出来ない。本研究では、イオン液体の融解におけるイオンの構造変化に注目し、熱量測定、及び高精度に温度制御が可能なラマン分光装置を用いて、イオン液体の融解過程を詳細に観察した。サンプルはアルキル鎖長が異なる四種類のイオン液体を用い実験を行った。

**【実験】** 試料は代表的なイオン液体である

1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $[C_n\text{mim}]PF_6$ ,  $n=1, 2, 3, 4$ , Fig. 1)を選択した。熱量測定は自作の熱量装置を使用した。ラマン測定には、ペルティエ素子によって $\pm 0.001^\circ\text{C}$ の温度制御が可能なステージを組み込んだ市販のラマン分光光度計を用いて<sup>2</sup>、サンプルの融解・結晶化が観測される $-80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の広い温度領域で測定を行った。

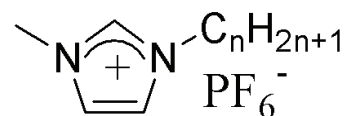


Fig. 1.  $[C_n\text{mim}]PF_6$  の構造 ( $n=1, 2, 3, 4$ )

**【結果と考察】** Table 1 に本研究で求めた $[C_n\text{mim}]PF_6$ の熱物性値を示す。アルキル鎖が長くなるにつれ、融点はほぼ直線的に減少している。アルキル鎖長増加によるイオン液体の低融点化の原因としては、非対称なイオン構造やクーロン相互作用の低下による融解エンタルピー ( $\Delta H_{\text{fusion}}$ )の減少、及びアルキル基の運動性の増大による融解エントロピー ( $\Delta S_{\text{fusion}}$ )の増加が考えられている<sup>3,4</sup>。しかしながら、 $[C_n\text{mim}]PF_6$ の $\Delta H_{\text{fusion}}$ 及び $\Delta S_{\text{fusion}}$ は、 $[C_2\text{mim}]PF_6$ で極大値を持つような傾向を示している。これらの結果を解釈するためには、バルクの物性のみではなく、分子レベルでの構造情報を得る必要がある。

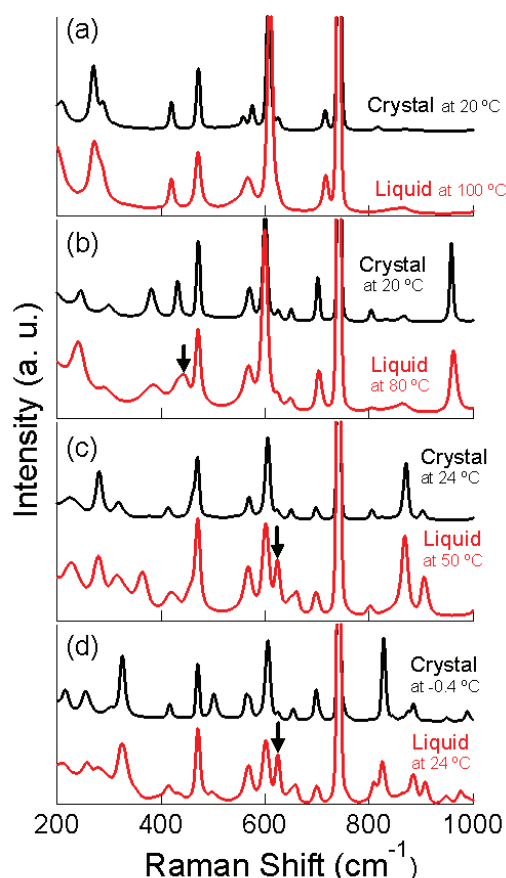
Table 1.  $[C_n\text{mim}]PF_6$ の融点、融解エンタルピー $\Delta H_{\text{fusion}}$ 及び融解エントロピー $\Delta S_{\text{fusion}}$

	$[C_1\text{mim}]PF_6$	$[C_2\text{mim}]PF_6$	$[C_3\text{mim}]PF_6$	$[C_4\text{mim}]PF_6$
融点 ( $^\circ\text{C}$ )	91	63	41	13
$\Delta H_{\text{fusion}}$ (kJ/mol)	16.3	19.0	16.8	12.3
$\Delta S_{\text{fusion}}$ (J/K mol)	44.7	56.6	53.5	43.1

続いて、**Fig. 2** に、それぞれのイオン液体の結晶及び液体状態でのラマンスペクトルを示す。結晶状態と液体状態では、 $[\text{C}_1\text{mim}]\text{PF}_6$  では大きな違いが見られなかった。一方で、それ以外のイオン液体では、液体状態において、結晶状態では見られないピークが観察された。これらのピークは、アルキル基の回転による異性体由来に由来していることが、これまでの研究によって分かっている<sup>5-7</sup>。つまり、融解過程において、それに伴って回転異性化反応が起きているものと考えられる。

回転異性化に着目し、この挙動を詳細に観察するために、融解近傍でのラマンスペクトルを  $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$  の非常にゆっくりとした準静的な昇温速度で測定した。得られた結果から、回転異性体由来のバンドをピーク分離し、その面積から、異性体の存在比の変化を見積もった。結果を **Fig. 3** に示す。回転異性体を持つ全てのイオン液体で、前駆融解領域において、異性化反応は瞬間的に起こらず、融解に伴って徐々に進行していく様子が確認された。この異性化反応は、前駆融解領域の  $2\sim 6^\circ\text{C}$  程度の温度範囲で観察されたが、明確なアルキル依存性はみられなかった。

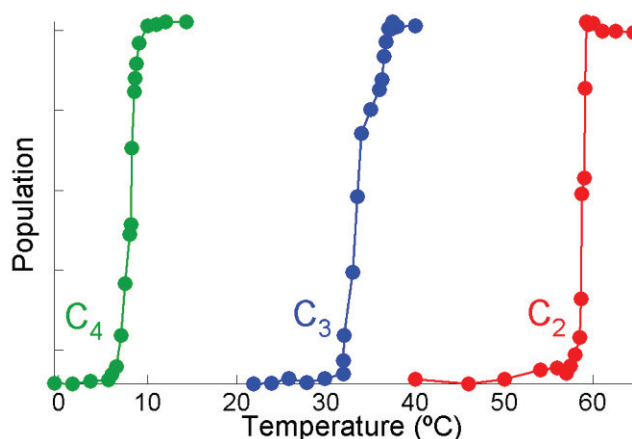
講演では、アニオンのバンド変化を含めた、ラマンスペクトルの温度依存性の議論を行う予定である。



**Fig. 2.**  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$  の結晶 (黒) 及び液体 (赤) のラマンスペクトル。矢印は、異性体のマーカーバンド。  
(a)  $[\text{C}_1\text{mim}]\text{PF}_6$  (b)  $[\text{C}_2\text{mim}]\text{PF}_6$   
(c)  $[\text{C}_3\text{mim}]\text{PF}_6$  (d)  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$

## References

- (1) Nishikawa, K. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2008**, 458, 88-91.
- (2) Endo, T. *et al. Jpn. J. Appl. Phys.* **2008**, 47, 1775-1779.
- (3) Holbrey, J. D and Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133-2139.
- (4) Shimizu, Y. *et al. Chem. Phys. Lett.* **2009**, 470, 295-299.
- (5) Umebayashi, Y. *et al. J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 8976-8982.
- (6) Heimer, N. E. *et al. J. Mol. Liq.* **2006**, 124, 84-95.
- (7) Ozawa, R. *et al. Chem. Lett.* **2003**, 32, 948-949.



**Fig. 3.**  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{PF}_6$  の融解における異性体の存在率変化。値は、融解前後の存在率でそれぞれ規格化した。