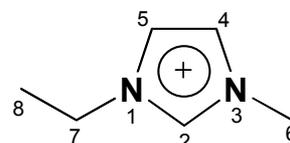


(京大院理・京大低物セ) ○藤井順一、吉田幸大、室井孝之、大塚晃弘、斎藤軍治

【序】 室温熔融塩（イオン性液体）は新たな反応溶媒や電解溶媒という観点などから基礎および応用面で注目されている。その中でも 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム(EMI)陽イオンを含む熔融塩は、広い電位窓、不揮発性、高イオン伝導性といった特徴を持ち、近年さかんに研究されている。本研究では高イオン伝導性 EMI 塩の作成を目的に、シアノ基を含む 4 種の陰イオンとの塩を作成し、その構造および物性を調べた。



EMI 陽イオン

【作成】 [EMI]X (X = N(CN)₂, C(CN)₃)は、[EMI]I と AgX の複分解により作成した。得られた塩は共に無色透明の室温熔融塩で融点はそれぞれ-12℃、-11℃である。なお [EMI][N(CN)₂]は既知物質⁽¹⁾である。

[EMI][Ag(CN)₂]は[EMI]I と AgCN を反応させることで得られた。得られた粗結晶をアセトニトリル/酢酸エチル混合溶媒中で再結晶し、無色透明の針状結晶を得た。融点は 73℃である。

[EMI][Au(CN)₂]は[EMI]Cl と K[Au(CN)₂]の複分解により作成した。得られた粗結晶を酢酸エチル中で再結晶し、無色透明の針状結晶を得た。融点は 60℃である。

【結果と考察】 X 線回折測定によって [EMI][Ag(CN)₂]の結晶構造を決定した。

晶系は斜方晶で空間群は *Pbca*、格子定数は $a = 6.4370(2)$ Å, $b = 17.745(1)$ Å, $c = 19.076(1)$ Å であり、結晶学的に独立な分子は 1 分子である。EMI 陽イオンはエチル基とイミダゾリウム環間の C-H \cdots π 相互作用によってジグザグ鎖を形成している(図 1)。また EMI と Ag(CN)₂ 間において、van der Waals 半径和(3.75 Å)よりも短い C(2)-H \cdots N 距離(3.19 Å)が確認され(図 2)、水素結合の存在を示唆している。

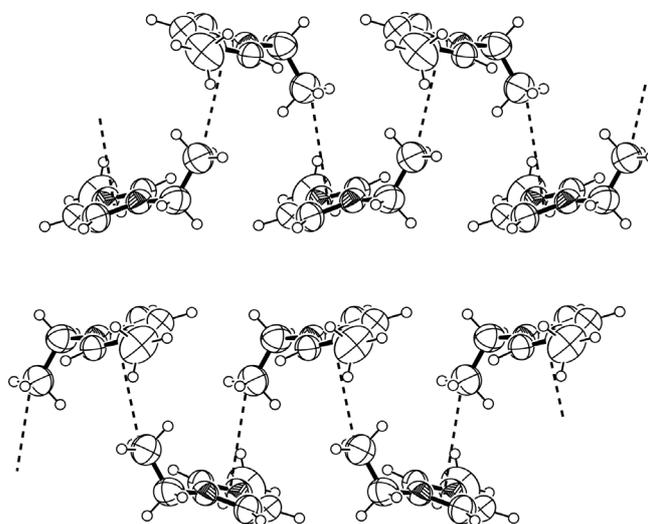


図 1 EMI 陽イオンによる一次元ジグザグ鎖
破線は C-H \cdots π 相互作用を示している。

一方、直線型 Ag(CN)₂ 陰イオンは直接 Ag \cdots Ag 間相互作用(3.226 Å)により一次元鎖を形成しており、隣接する Ag(CN)₂ 陰イオンは互いに約 90°回転している。これは van der Waals 半径和(3.44 Å)よりも短く、Ag(CN)₂ 間でも分子間相互作用が存在することを示唆している。今回作成した N(CN)₂, C(CN)₃ 塩と比較して [EMI][Ag(CN)₂]の融点が高いのは、主にこの Ag \cdots Ag 間の分子間相互作用によるものと考えられる。なお当日は [EMI][Au(CN)₂]の結晶構造についても報告する予定である。

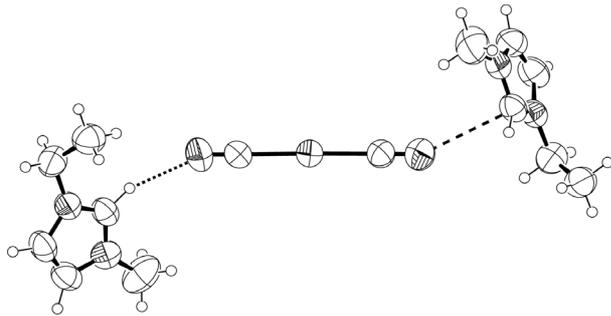


図2 EMI と $\text{Ag}(\text{CN})_2$ 間の相互作用
点線は $\text{C}(2)\text{-H}\cdots\text{N}$ 間水素結合を示し、破線は van der Waals 半径和より短い $\text{C}(2)\cdots\text{N}$ 間相互作用を示す。

$[\text{EMI}][\text{N}(\text{CN})_2]$ と $[\text{EMI}][\text{C}(\text{CN})_3]$ の 22°C での粘性(η)はそれぞれ 17 cP および 18 cP で、 20°C でのイオン伝導度(σ)はそれぞれ $2.7\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ および $1.8\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であった。これらの値は非 1:1 EMI 塩で最も高いイオン伝導性を示す $[\text{EMI}]\text{F}\cdot 2.3(\text{HF})$ (25°C で伝導性は $1.0\times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 、粘性は 4.9 cP⁽²⁾)よりは小さな値であるが、1:1 EMI 塩で最も高いイオン伝導性を示す $[\text{EMI}][\text{AlCl}_4]$ (25°C で伝導性は $2.3\times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 、粘性は 18 cP⁽³⁾)と近い値を示している。これまでにイオン伝導性および粘性が報告されている 11 種の室温溶融 EMI 塩に加え、今回得られた $\text{N}(\text{CN})_2$, $\text{C}(\text{CN})_3$ 塩のイオン伝導性(σ)の値を $(M\eta)^{-1}$ (M は式量) に対してプロットすると図3のようになり、ほぼ直線に乗ることがわかった($\sigma [\text{S cm}^{-1}] = 86.3\times (M\eta)^{-1} [\text{g}^{-1} \text{ mol cP}^{-1}]$, $r = 0.993$)。したがって、これらの塩の伝導メカニズムは類似していると考えられる。

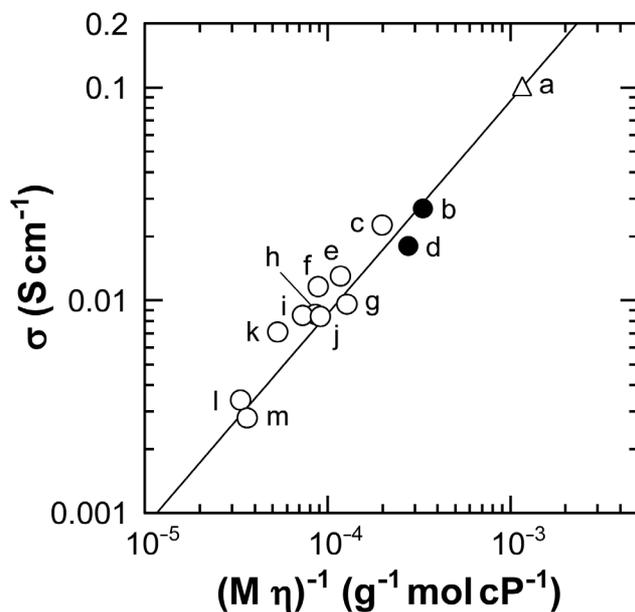


図3 室温以下の融点を持つ $[\text{EMI}]\text{X}$ 塩の σ の $(M\eta)^{-1}$ に対するプロット ($20\text{--}26^\circ\text{C}$)

X = (a) $\text{F}\cdot 2.3(\text{HF})$, (b) $\text{N}(\text{CN})_2$, (c) AlCl_4 , (d) $\text{C}(\text{CN})_3$, (e) BF_4 , (f) CuCl_2 , (g) CF_3CO_2 , (h) CF_3SO_3 , (i) NbF_6 , (j) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, (k) TaF_6 , (l) $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, (m) CH_3CO_2

- 今回得られた $\text{N}(\text{CN})_2$ 塩, $\text{C}(\text{CN})_3$ 塩
- これまでにデータが報告されている 11 種の室温溶融 EMI 塩(1:1 塩)
- △ $[\text{EMI}]\text{F}\cdot 2.3(\text{HF})$ (非 1:1 塩)

参考文献

- (1) MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
- (2) Hagiwara, R.; Hirashige, T.; Tsuda, T.; Ito, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, D1.
- (3) Fannin, A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.