

イオン液体の不思議

イオン液体とは、水・有機溶媒に次ぐ第3の液体として近年盛んに研究されている特殊な液体である。イオン液体は研究途上であり、身の回りのものには実用化されていないが、将来必ず身の回りにイオン液体を用いた商品があらわれるはずである。

この実験では、イオン液体がどんな物質であるのかを知る基礎的な実験を行う。

イオン液体の性質を知る実験

1. 不溶性のイオン結晶の析出の確認実験（通常見られる化学反応）

陽イオンと陰イオンが、静電氣的な力により互いに引き合っ結びつく結合をイオン結合という。また、陽イオンと陰イオンが立体的に繰り返して規則正しく配列した固体をイオン結晶という。イオン結晶の代表的な物質としては、塩化ナトリウム (NaCl) や塩化カリウム (KCl) などがある。通常イオン結合性の化合物であるイオン結晶の融点は高い。例えば、NaCl, KCl の融点はそれぞれ 801 °C, 770 °C である。

イオン結晶には NaCl, KCl のような水溶性のものもあれば、不溶性のものもある。不溶性のイオン結晶は、金属イオンの確認にも用いられている。代表的なものとして、硫酸バリウム、塩化銀などがある。

【器具】 試験管 × 2, 試験管立て, メスシリンダー × 1

【試薬】 硝酸銀, 塩化ナトリウム

【実験手順】

- (1) 硝酸銀をスパチュラに 1 杯と塩化ナトリウムをスパチュラ 2 杯をそれぞれ別々の試験管に入れ、純水を 2 mL ずつ入れて溶解する。
- (2) 硝酸銀水溶液に塩化ナトリウム水溶液一気に加える。観察したのち、試験管をよく振る。

【観察】

- 【実験手順】(2) で、水溶液を混合したときの変化はどうだったか？

()

2. イオン液体を実際に作ってみよう!

イオン液体とは、常温常圧で陽イオンと陰イオンから形成されている塩としての特徴を有し、室温で液体の化合物のことである。イオン液体には不揮発性（蒸発しない）・難燃性（燃えにくい）などの性質がある。そんな今注目されているイオン液体を実際に作って性質を確かめてみましょう。

【器具】

メスシリンダー × 1 , 試験管 × 2 , 遠沈管 × 1 , ゴム栓 × 1 , 遠心分離器 ,
スライドガラス × 1 , パスツールピペット × 3 , ホットプレート

【試薬】

[BMIm]Cl (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド) , NaPF₆ (ヘキサフルオロリン酸ナトリウム) , ヘキサン

【実験手順】

- (1) 試験管に用意されている [BMIm]Cl 及び NaPF₆ に、メスシリンダーで純水 1 mL を入れ、よく振りまぜる。ここで、NaPF₆ は刺激臭があるため、蒸気を直接吸わないように注意する。
- (2) これら 2 つの試薬が完全に溶けたら片方の水溶液をもう片方の試験管に流し込む。
- (3) 1 分ほど静置し、変化の様子や、色などを観察する。

ここでイオン液体が生成し、水相とイオン液体相に分かれるが、上相と下相のどちらがイオン液体相でどちらが水相かを判断するには、どうすればよいか？

思いつくことを下に書きなさい。

[

- (4) 試験管内の液体を遠沈管に移し、遠心分離器にかけ、遠心分離前後の変化を観察する。
- (5) この遠沈管にメスシリンダーを用いてヘキサン 2 mL を入れ、ゴム栓をしてよく振りまぜる。
- (6) 1 分ほど静置し、変化の様子を観察する。
- (7) 遠心分離器にかけ、遠心分離前後の変化を観察する。
- (8) パスツールピペットで 3 相の液体をそれぞれ少量ずつスライドガラスにとり、ドラフト内のホットプレートにのせて変化を観察する (パスツールピペットは、1 つの液体をとったら毎回新しいものを使う)。

【観察】

- 【実験手順】(2)～(4) で、混合した液体はどのような様子だったか？変化の様子や、色などについても記入すること。

[]

- 【実験手順】(5)～(7) で、液体はどのような様子だったか？変化の様子や、色などについても観察すること。

[]

- 【実験手順】(8) で、それぞれの液体はどうなったか？

[]

3. イオン液体の性質を色素を使って確認しよう！

物質には水に溶けやすいもの、溶けにくいもの、有機溶媒に溶けやすいもの、溶けにくいもの、どちらにも溶けやすいもの、溶けにくいものがある。第 3 の液体と言われるイオン液体に対しても溶けやすいもの、溶けにくいものが存在する。一つの物質でもその電荷の状態によって溶解性が変化することがある。ここでは、その変化を利用した抽出実験を行う。

【器具】

試験管 × 1 , 試験管立て , パスツールピペット × 1

【試薬】

チモールブルー入り水酸化ナトリウム水溶液, [BmIm][PF₆] (イオン液体),
0.5 mol/L 塩酸, 1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液

【実験手順】

- (1) 試験管に [BMIm][PF₆] を 2 mL 入れ、チモールブルー入り水酸化ナトリウム水溶液を 2 mL 入れる。
- (2) よく振り混ぜた後、再び二相になるまで静置する。
- (3) 水相（上相）が黄色くなるまで滴瓶から 0.5 mol/L 塩酸を少量ずつ加えていく。25～30 滴付近で、1 滴で黄色に変わるので、表面が僅かに赤くなり、振ると青くなる状態になったら気をつけて加えること。
- (4) よく振り混ぜた後、再び二相になるまで静置する。
- (5) さらに塩酸を 3, 4 滴ほど加える。
- (6) よく振り混ぜた後、再び二相になるまで静置する。
- (7) 1mol/L 水酸化ナトリウム溶液を溶液が青くなるまで（1, 2 滴）加えてよく振る。

【観察】

- 【実験手順】 (2),(4),(6),(7)では、それぞれ水相とイオン液体相は何色になったか？

【実験手順】 (2)	{	水相 :	}
		イオン液体相 :	}
【実験手順】 (4)	{	水相 :	}
		イオン液体相 :	}
【実験手順】 (6)	{	水相 :	}
		イオン液体相 :	}
【実験手順】 (7)	{	水相 :	}
		イオン液体相 :	}

【参考】

チモールブルーは、溶液の pH の変化によって色が変化する (pH<1.2 : 赤, 2.8<pH<8.0 : 黄, 9.6<pH : 青)。

4. 液体の導電性についての演示実験

ヘキサン, 純水, 酢酸, 食塩水, 薄めた酢酸, イオン液体に電流が流れるか確認する。

電球はついたか? (○, ×)

ヘキサン(), 純水(), 酢酸(),
食塩水(), 薄めた酢酸(), イオン液体()

観察から、液体中に電流が流れることについてどのようなことが考えられるか

[]

5. 磁石に引かれるイオン液体

構成する陽イオンと陰イオンを様々な組み合わせることで、イオン液体には様々な性質を持たせることができる。ここでは、液体なのに磁石に引かれるイオン液体([BMIm][FeCl₄])を実際に作ってみましょう。

【器具】

薬さじ × 1 , 秤量ビン × 1 , 磁石

【試薬】

[BMIm]Cl (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド) , FeCl₃ (塩化鉄(III))

【実験手順】

- (1) FeCl₃ を薬さじの小さい方で 2 杯分、秤量ビンの中の [BMIm]Cl にふりかけるようにして入れ、様子を観察する。このとき熱の出入りを伴うので、秤量ビンの底を触ってみる。ここで、[BMIm]Cl は潮解性があるので、秤量ビンのフタは実験の直前まで開けないこと。
- (2) 純水を秤量ビンの半分程度入れ、ビーカーの底に磁石をくっつけて動かしてみる。

【観察】

- 【実験手順】(1) で FeCl₃ を入れた後、どのような様子だったか？また、秤量ビンの底は温かかったか、冷たかったか？

[]

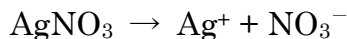
- 【実験手順】(2) でイオン液体 ([BMIm][FeCl₄]) はどのような挙動を示したか？

[]

～～解説～～

1. 硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の混合実験

硝酸銀 (AgNO_3) と塩化ナトリウム (NaCl) は、水中でそれぞれ以下のように電離して溶解しています。



これらのイオンが溶解した 2 つの水溶液を混合すると、 Ag^+ と Cl^- が出合い、 AgCl (塩化銀) が生成します。塩化銀は水に難溶であるため、白色沈殿として析出していました。また、 NaNO_3 (硝酸ナトリウム) は Na^+ と NO_3^- 形で水に溶けていました。

2. イオン液体を実際に作ってみよう！

イオン液体である $[\text{BmIm}][\text{PF}_6]$ は、以下のような陽イオンと陰イオンからなる構造をしています。

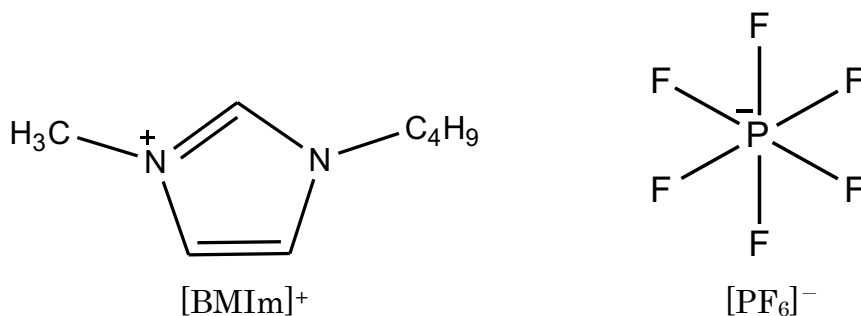
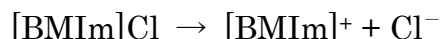


図 3. イオン液体の構造

イオン液体も硝酸銀と塩化ナトリウムの混合と同じように説明することができます。イオン液体の原料である $[\text{BmIm}]\text{Cl}$ と $\text{Na}[\text{PF}_6]$ は、水中でそれぞれ以下のように電離して溶解します。



これらのイオンが溶解した 2 つの水溶液を混合すると、 $[\text{BmIm}]^+$ と $[\text{PF}_6]^-$ が出合い、 $[\text{BmIm}][\text{PF}_6]$ が生成しました。 $[\text{BmIm}][\text{PF}_6]$ は水に難溶であるため、もう一相の液体となりました。また、 NaCl は $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ の形で水に溶け、析出しませんでした。

溶媒に溶質が溶けるか溶けないかを定める要因の一つに、分子の大きさや形が似ているかどうかというものがあります。似ているもの同士は溶けやすく、似ていないもの同士は溶けにくいです。水は小さな分子です。イオン液体の原料である $[\text{BmIm}]\text{Cl}$ と $\text{Na}[\text{PF}_6]$ は、 Cl^- と Na^+ が小さなイオンであるためそれぞれ $[\text{BmIm}]^+$ 及び $[\text{PF}_6]^-$ と結合しているよりも水に溶けている方が安定であるため、水に溶けました。しかし、 $[\text{BmIm}][\text{PF}_6]$ になると陽イオンも陰イオンも大きなイオンになるため、お互いで結合し水に溶けにくくなりました。

また、水と油のように極性をもった物質と極性をもたない物質は溶け合いにくい。へ

キサンが水にもイオン液体にも溶けなかったのは、水もイオン液体も極性をもった液体であるのに対して、ヘキサンは極性を持たない液体だからです。

硝酸銀と塩化ナトリウムの水溶液を混合すると塩化銀の白い沈殿ができました。これは高校の化学で学習する内容です。イオン液体は原料の水溶液を混合すると生成し、水と2相になりました。水に溶けないという点は塩化銀と同じでした、イオン液体はイオンが大きいためにイオン間の結合が弱く、固体ではなく液体として生成しました。

3. イオン液体と色素を使った抽出実験

チモールブルーが水相とイオン液体相の間を移動した理由は、電荷の数によるものです。極性溶媒である水は、電荷を持った物質を溶かしやすい性質があります。チモールブルーは、溶液の pH の変化によって次のページの図 2. のように二段階に電離します。最初は塩基性であったため、チモールブルーは図 2. の $9.6 < \text{pH}$ のときの青色の構造

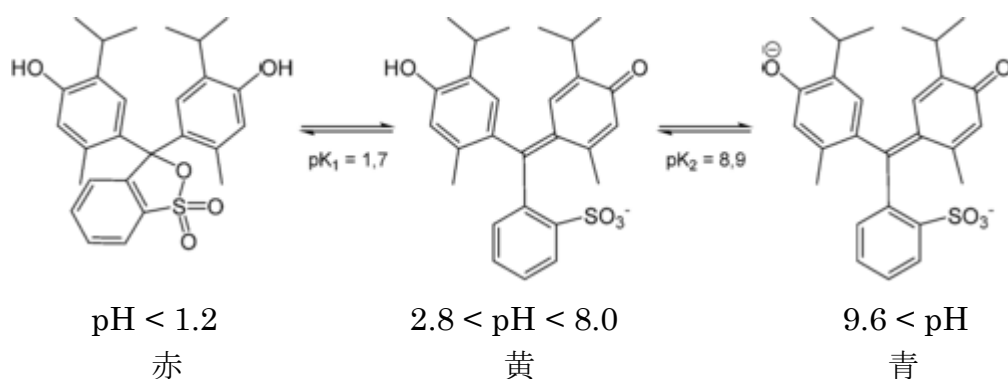


図 2. チモールブルーの pH による電離の様子

水素イオンが 2 つ解離して 2 価の陰イオンになっており、水に溶けました。しかし、 $2.8 < \text{pH} < 8.0$ のときのチモールブルーは水素イオンが 1 つ結合して 1 価の陰イオンになっています。このとき、電荷による水に溶けやすい効果よりも、分子の大きさや形が似ていないために、溶けにくい効果の方が勝り、チモールブルーは水に溶けにくくなりました。その結果、チモールブルーはイオン液体相の方に移動しました。 $\text{pH} < 1.2$ になるとチモールブルーは電荷を持たなくなるため、さらに水には溶けにくくなりました。このような理由から、青色のときは水相に、黄色と赤色のときはイオン液体相にチモールブルーが溶け込んでいました。

4. 液体の導電性についての演示実験

ヘキサン、純水、酢酸は、分子の状態が存在しているため、動けるイオンがなく電流が流れませんでした（純水は僅かに電離していましたが、イオンの濃度が非常に小さく（ $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ ）、電流が流れませんでした）。食塩水、酢酸の水溶液は水

中で電離しており、イオンが動くことで電流が流れました。イオン液体はイオンからなる物質で液体のためイオンが動くことができ、電流が流れました。

5. 磁石に引かれるイオン液体

ほとんどの化学反応は溶液中で起こりますが、この実験では、イオン液体の原料の固体の試薬同士を混合しただけで反応が始まりました。このような反応を、固相反応といいます。さらにこの反応は発熱を伴うため、発熱固相反応でした。

今回調製したのは $[\text{BMIm}][\text{FeCl}_4]$ というイオン液体で、鉄(III)イオンが含まれている。そのため、磁石についていくような動きをしました。