

令和 5 年 4 月 29 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05393

研究課題名（和文）イオン液体はなぜ融点が低いか：配座エントロピーの役割の解明

研究課題名（英文）Why is the melting point of ionic liquid low? -Investigation of role of conformational entropy-

研究代表者

遠藤 太佳嗣（Endo, Takatsugu）

同志社大学・理工学部・准教授

研究者番号：50743837

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、「イオン液体はなぜ融点が異常に低いか」を、特に配座エントロピーの寄与の観点から明らかにすることを目的として、これまで考えられていた相互作用的（エンタルピー的）寄与よりも、エントロピー的な寄与の方が、イオン液体の低融点に重要な役割を果たしていることを明らかにした。分子動力学法を用いた融解エントロピーの分割方法を開発し、中でも配置エントロピーが最重要で、次いで配座エントロピーが重要であることを見出した。計算及び実験の両手法により、配座エントロピーの見積もりを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は、塩でありながら、室温付近で液体になる物質のことである。そのユニークな性質から、極めて広範囲の応用展開がなされている次世代の液体である。イオン液体の定義から考えて、「イオン液体はなぜ異常に融点が低いか」を明らかにしたことは、イオン液体の本質に迫る重要な成果と言える。更に、本研究で得られた成果は、新しいイオン液体を創出するための分子設計に大いに役立つと期待できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this work is understanding why ionic liquids have such an extremely low melting point. The important results obtained here are: (1) Contrary to previous discussion that focuses on enthalpic contributions, it has been revealed that entropic contributions played a dominant role in lowering melting point of ionic liquids. (2) A computational procedure that enables the decomposition of fusion entropy has been developed, and applied to representative ionic liquids. It has been demonstrated that the configurational entropy change during melting is the largest, and subsequently, the conformational entropy change is important. (3) Conformational entropy of ionic liquids has been estimated with both computational and experimental methods.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 融点 融解エントロピー 配座

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、塩でありながら、100 以下の融点を持つ物質群と一般的には定義される。高いイオン伝導性、ほぼ不揮発性・不燃性、特異な溶解能等、従来の分子性液体にはない、多くのユニークな性質を示す。中でも最大の特徴は、その高いデザイン性にあり、原理的にはどのような物性もイオン液体に付与できるため、現在まで、新たな反応場・電解質に加え、バイオリファイナーや DDS にもその応用が展開され、「次世代の液体」と目されている。

融点が高いこと(100 以下)が、イオン液体かそうでないかを分ける分水嶺であるため、イオン液体にとって融点が最も重要な物性となる。そのため、一般的な無機塩と比べて、「なぜイオン液体の融点は低いのか」は、イオン液体における最も根源的な問いとなる。この問題の解決に対して、これまで様々な方法がとられてきた。融点 (T_m) は、融解エンタルピー ($\Delta_{fus}H$) と融解エントロピー ($\Delta_{fus}S$) で表されるが ($T_m = \Delta_{fus}H / \Delta_{fus}S$)、多くの研究で、イオン液体の大きなイオンサイズ、かつ、非対称なイオン構造に着目し、クーロン相互作用エネルギー・格子エネルギーの低下、といった直観的で分かりやすいエンタルピー的な観点から論じられてきた¹。しかしエンタルピー的な役割では、定量的にイオン液体の低融点の原因を説明することは出来ていなかった。

一方、これまで報告された熱力学的物性値を整理・解析することで、申請者はごく最近、従来の予想に反し、多くの場合、 $\Delta_{fus}S$ の寄与が支配的であることを発見した(図1)。

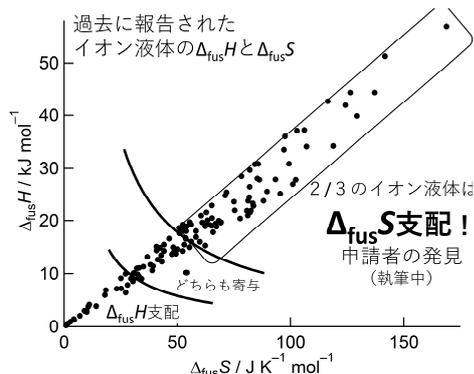


図1. 申請者独自の発見。報告されているイオン液体の約 2/3 は、融解エントロピー由来で低融点になっている。

2. 研究の目的

本課題では、なぜイオン液体の $\Delta_{fus}S$ の寄与が支配的か、を明らかにすることを目的とする。そのために、これまで全く知見のない、配座エントロピー S_{confor} を決定し、その $\Delta_{fus}S$ への寄与を明らかにする。

$\Delta_{fus}S$ は S_{kin} と S_{str} の和で表すことが出来る。 S_{kin} は運動的(並進+回転+振動)なエントロピーである。一方、 S_{str} は構造的なエントロピーだが、申請者は、イオン液体のほぼ全てに、柔軟な側鎖が導入されている事実に着目し、 S_{str} を配座エントロピー S_{confor} に近似できると考えた。 S_{confor} が精度よく求めれば、熱測定から得られる $\Delta_{fus}S$ から差し引くことで、 S_{kin} をも見積もることができると期待した。

3. 研究の方法

本研究では、様々なイオン液体群に対して S_{confor} を決定することを当初の目的とした。しかしながら、イオン液体の S_{confor} を精度良く求めるのは容易ではなく、これまで例がなかった。

S_{confor} は、以下のように定義できる。

$$S_{confor} = S_{confor}(liq) - S_{confor}(cry)$$

$S_{confor}(liq)$ は液体での配座エントロピー、 $S_{confor}(cry)$ は結晶での配座エントロピーである。一般的に、 $S_{confor}(cry)$ は 0 に近い値をとると予想されるため、 $S_{confor}(liq)$ を精度良く求めることが重要となる。 S_{confor} は、以下の式で求める。

$$S_{confor} = R \sum p_i \ln(p_i)$$

R は気体定数、 p_i は存在する配座 i の割合である。即ち、配座がどのように分布しているのかを解析することで、 S_{confor} を求めることが出来る。

計算機的手法である量子化学計算及び分子動力学計算は、多くの配座数をもつ分子の S_{confor} でも決定が可能ではあるが、現実の S_{confor} を反映している保証はない。一方実験的手法として、配座解析のために Raman 分光や NMR 分光が用いられることがあるが、あまりに多い配座数では解析が極めて難しくなり、定量的な議論がほぼ不可能となる。そこで本研究では、これら相補的な特徴を持つ計算機的手法と分光法に、熱測定を加えた複合的アプローチによって、見積もりの難しい S_{confor} を多面的に検討する。以下具体的に方法について述べる。

【量子化学計算】: 量子化学計算プログラム Gaussian09 を用いて、気相中の単イオンの配座解析を行う。計算手法には、分散力まで考慮した密度汎関数法である B3LYP-GD3/6-311++G(d,p) を用いる。

【分子動力学計算】: 分子動力学計算プログラム Gromacs を用いる。力場には、一般的に使われているもの(例えば OPLS 系)を用いる。

【分光実験】: Raman 分光では、それぞれの配座特有のマーカースペクトルを探し出し、その温度依存性から、配座分布を見積もる。また、温度依存 NMR 分光(J-coupling 法、NOE 法)も併用する。

【熱測定】: ターゲットとするイオン液体と、それと類似した、配座異性体を持たないイオン液体の S_{fus} を熱測定によって求める。その差から S_{confor} をおおよそ見積もる。熱物性値は純度に大きく左右されるため、イオン液体は市販のものではなく、申請者が高純度で合成する。

4. 研究成果

本研究の成果は大きく2つに分けられる。一つ目は、研究当初の目的通り、イオン液体の配座エントロピーを、計算機的・実験的に見積もった点である。二つ目は、一つ目の成果の過程で、配座エントロピー以外に大きな寄与を持つエントロピーの存在が明らかになったため、その起源を明確にすべく、融解エントロピーの分割を行った点である。以下詳しく述べる。

(1) 配座エントロピーの見積もり

量子化学計算を用いた方法²

まず量子化学計算を用いて、真空中での一カチオンの配座エントロピーを見積もった。カチオンは、イオン液体の中で最も典型的なイミダゾリウムカチオンを選択した。従来まで、配座解析についてはいくつか報告があったが、配座エントロピーを算出した例は存在しなかった。また、メチレン基 CH_2 を一つ増やすごとに、配座の数は3のべき乗で増えていくため、従来まで、配座に関してもブチル基(配座数 $3^3 = 27$ 個)までのしか報告がなかった。本研究では、ヘキシル基(配座数 $3^5 = 243$ 個)までの配座エントロピーを求めた。

結果を図2に示す。アルキル鎖には、trans と2つの gauche (gauche と gauche') が配座として存在する。図2中の点線は、3つの配座が等しく存在するとした場合の、理論上取りうる最大の配座エントロピーである。量子化学計算で用いた配座エントロピーは、理論最大値よりも下回っている。これは、アルカンと同様、イミダゾリウムカチオンにおいても配座が trans に偏っているためということが分かった。

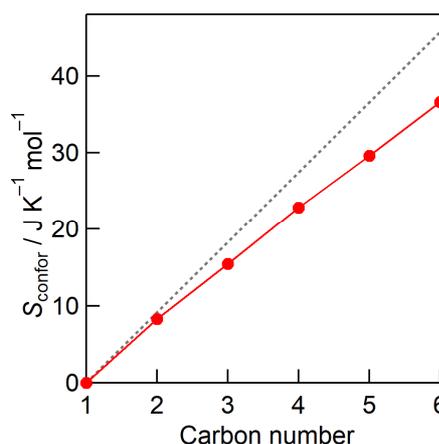


図2. 量子化学計算で求めたアルキル鎖(炭素数1~6)を有するイミダゾリウムカチオンの配座エントロピー(赤)。点線は、取りうる最大の配座エントロピー。

分子動力学計算を用いた方法

続いて、液体状態の配座エントロピーを見積もるため、分子動力学計算を行った。アニオンはイオン液体の一般的な構成イオンである bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[\text{NTF}_2]^-$) で、イミダゾリウムカチオンのアルキル鎖を変えて配座エントロピーを見積もった。結果は、量子化学計算によって真空中で見積もった配座エントロピーとおおよそ同様であった。配座の分布は厳密には異なるものの、定性的にはやはり配座が trans に偏っていた。

この結果と、実験の融解エントロピーと比較すると、このイオン液体系列では、アルキル鎖伸長による配座エントロピーの増加量と融解エントロピーの増加量はおおよそ一致していた。よって、配座エントロピー以外のエントロピー寄与は、アルキル鎖長に依存しないことが示唆された。

NMR分光を用いた方法

研究課題申請時は、Raman分光とNMR分光の併用を予定していたが、実験を進めていく中で、Raman分光では、アルキル鎖がプロピル基よりも長くなると、解析が極めて困難になることが判明したため、その後は、NMR分光のみで研究を進めた。

NMRでは、J結合定数とカープラスの式を用いることで、アルキル鎖の二面角を求めた。カープラスの式中の定数は、量子化学計算を使って算出した。J結合定数の見積もりは一次元 ^1H もしくは2次元HMBCを用いたが、ロングレンジのカップリングの寄与やS/N比が十分でないことから、残念ながらまだ議論するのに十分なデータが得られていない。他のNMR手法も検討しながら、現在、更に実験を進めている。

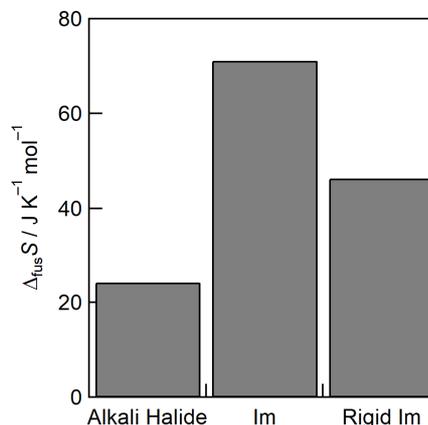


図3. 融解エントロピーの平均値。左から、アルカリハライド塩(20種)、柔軟な側鎖を有するイミダゾリウム塩(84種)、剛直なイミダゾリウム塩(12種、内申請者が合成したものの10種)。

熱測定からのアプローチ

熱測定からのアプローチとして、配座エントロピーを有する (= 柔軟な側鎖を有する) イオン液体と配座エントロピーを持たない剛直なイオン液体の融解エントロピーを比較し、融解における配座エントロピー差を見積もった。柔軟な側鎖を有するイオン液体の熱測定は数多く行われてきたが、剛直なイオン液体の融解エントロピーは報告が少なかったため、本研究において 10 種類合成し、既存の報告と比較した (図 3)。その結果、剛直なイオン液体の融解エントロピーは、柔軟なものと比べて小さくはなったものの、アルカリハライド塩と比べると、依然としてかなり大きい値となった。これは、イオン液体の融解エントロピーにおいて、配座エントロピー以外の無視できない寄与が存在することを示唆する。そこで、イオン液体の融解エントロピーにおける様々な寄与を明らかにするために、分子動力学法を用いた融解エントロピーの分割を試みた。

(2) 分子動力学法を用いた融解エントロピーの分割³

自由エネルギーランドスケープ理論に基づけば、構造的なエントロピーはより正確には、配座エントロピー S_{confor} と配置エントロピー S_{config} の和で表せる。よって、エントロピーは以下の形になる。

$$S = S_{\text{kin}} + S_{\text{confor}} + S_{\text{config}}$$

固体状態では、エントロピーを式のように分割する方法は実験、理論それぞれで知られているが、液体状態では、申請者の知る限り、エントロピーの分割方法は存在しない。そこで申請者は、分子動力学法において、従来から知られている熱力学的積分法と配座解析に、2003 年に Lin らが開発した、two-phase thermodynamics approach (2PT) 法⁴を組み合わせることで、液体状態のエントロピーの分割手法を開発した。

この手法を、典型的なイオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_2\text{mim}]\text{PF}_6$) と 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ($[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$) に適用した。比較として、NaCl についても計算を行った。これら三種の塩の融解エントロピーの分割の結果を図 4 に示す。融解における配座エントロピー差 $\Delta_{\text{confor}}S$ に関しては、計算機的手法から得られた値と良い一致を示した。

図 4 においてまず興味深いのは、イオン液体の $\Delta_{\text{kin}}S$ は、NaCl のものよりも小さい値を示したことである。 $\Delta_{\text{kin}}S$ は以下のように、並進 ($\Delta_{\text{tra}}S$)、回転 ($\Delta_{\text{rot}}S$)、振動 ($\Delta_{\text{vib}}S$) の 3 つに分割することが出来る。

$$\Delta_{\text{kin}}S = \Delta_{\text{tra}}S + \Delta_{\text{rot}}S + \Delta_{\text{vib}}S$$

NaCl は単原子イオンで構成されているため、 $\Delta_{\text{rot}}S$ と $\Delta_{\text{vib}}S$ が存在しない。そのため、NaCl の $\Delta_{\text{kin}}S$ はイオン液体のものよりも小さい値を示すと思われたが、結果は逆であった。詳細な解析の結果、融解温度で、NaCl の方がイオン液体よりも高い運動性を獲得すること、及び、分子内振動は融解においては、ほとんど変化しないことが原因であることが分かった (図 5)。

また、図 4 から、これまで注目されてこなかった、融解における配置エントロピー変化 $\Delta_{\text{config}}S$ が、大きな寄与を持っていることが分かった。 $\Delta_{\text{config}}S$ は、カチオンとアニオンが様々な相対配置を有することを起源としており、存在そのものはすでに知られていたが、その重要性についてはほとんど指摘がなかった。本研究では、 $\Delta_{\text{config}}S$ がイオン液体の融解エントロピーで大きな寄与を持ち、結果としてイオン液体の低融点に貢献していることを明らかにした点に大きな成果がある。

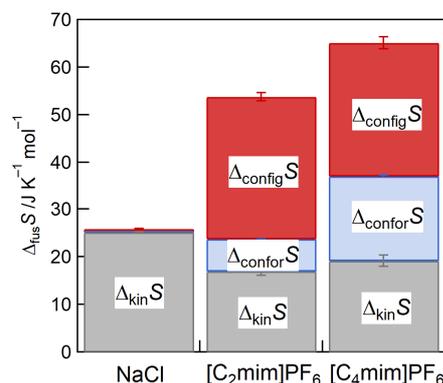


図 4 . 分子動力学計算を用いた $\Delta_{\text{fus}}S$ の分割の結果。

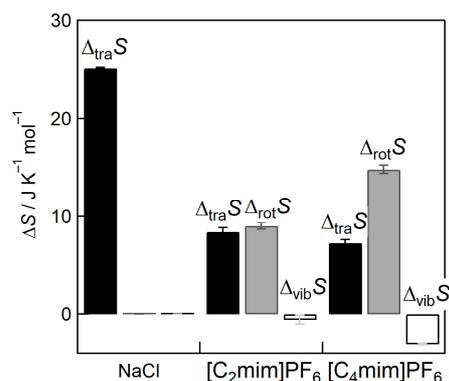


図 5 . 分子動力学計算を用いた $\Delta_{\text{kin}}S$ の分割の結果。

文献

1. MacFarlane, D. R.; Kar, M.; Pringle, J. M., *Fundamentals of Ionic Liquids: From Chemistry to Applications*. Wiley-VCH: 2017.
2. Endo, T.; Higuchi, T.; Kimura, Y., DFT study on conformation of 1-alkyl-3-methylimidazolium with ethyl, propyl, butyl, pentyl, and hexyl group. *Bull. Chem. Soc.*

Jpn. **2020**, *93* (6), 720-729.

3. Endo, T.; Sunada, K.; Sumida, H.; Kimura, Y., Origin of low melting point of ionic liquids: dominant role of entropy. *Chem. Sci.* **2022**, *13* (25), 7560-7565.

4. Lin, S.-T.; Blanco, M.; Goddard, W. A., The two-phase model for calculating thermodynamic properties of liquids from molecular dynamics: Validation for the phase diagram of Lennard-Jones fluids. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (22), 11792-11805.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Endo Takatsugu, Sunada Kouki, Sumida Hiroki, Kimura Yoshifumi	4. 巻 13
2. 論文標題 Origin of low melting point of ionic liquids: dominant role of entropy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 7560 ~ 7565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc02342c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 遠藤太佳嗣	4. 巻 65
2. 論文標題 マクロとミクロな視点から考えるイオン液体の融点	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 溶融塩および高温化学	6. 最初と最後の頁 57 ~ 62
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Endo Takatsugu, Higuchi Tomoki, Kimura Yoshifumi	4. 巻 93
2. 論文標題 DFT Study on Conformation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium with Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, and Hexyl Group	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 720 ~ 729
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 遠藤太佳嗣
2. 発表標題 マクロとミクロな視点から考えるイオン液体の融点
3. 学会等名 第208回溶融塩定例委員会, 京都, 2022年6月 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroki Sumida, Yoshifumi Kimura, Takatsugu Endo
2. 発表標題 Estimation of conformational entropy of ionic liquids
3. 学会等名 37th International Conference on Solution Chemistry, online, July 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隅田 大樹, 木村 佳文, 遠藤 太佳嗣
2. 発表標題 イオン液体の配座エントロピーの見積もり
3. 学会等名 第16回分子科学討論会, 神奈川, 2022年9月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤太佳嗣
2. 発表標題 イオン液体の低融点を理解する
3. 学会等名 分子研研究会 イオン液体の構造と物性予測のデータ解析技術, オンライン, 2022年9月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 隅田 大樹, 木村 佳文, 遠藤 太佳嗣
2. 発表標題 Role of conformational entropy in low melting point of ionic liquids
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会, 東京, 2022年11月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 砂田 晃生, 木村 佳文, 遠藤 太佳嗣
2. 発表標題 Effect of alkyl chain length on melting point in ammonium-based ionic liquids
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会, 東京, 2022年11月
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 遠藤太佳嗣、砂田晃生、隅田大樹、木村佳文
2. 発表標題 イオン液体はなぜ融点が低い？ -融解エントロピーの役割-
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Synthesis and thermal measurement of ionic liquids without alkyl chains: Contribution of alkyl chains to low melting points
2. 発表標題 砂田晃生、木村佳文、遠藤太佳嗣
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Estimation of conformational entropy in ionic liquids.
2. 発表標題 隅田大樹、木村佳文、遠藤太佳嗣
3. 学会等名 第11回イオン液体討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 イオン液体の不均一構造がコンフォメーションに及ぼす影響
2. 発表標題 隅田大樹, 木村佳文, 遠藤太佳嗣
3. 学会等名 第15回分子科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 隅田 大樹、木村 佳文、遠藤 太佳嗣
2. 発表標題 イオン液体のコンフォメーション分布におけるアルキル鎖長依存性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 陸艾欣、木村佳文、遠藤太佳嗣
2. 発表標題 イオン液体PF ₆ -体とBF ₄ -の融点の熱力学的な違い
3. 学会等名 イオン液体ワークショップ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 陸艾欣、木村佳文、遠藤太佳嗣
2. 発表標題 熱力学的観点から見た PF ₆ -系イオン液体と BF ₄ -系イオン液体の融点の違い
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会, 大阪, 2019年11月
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

同志社大学 物理化学研究室HP
<https://www1.doshisha.ac.jp/~bukka/index.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------