

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 16 日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410191

研究課題名(和文) ルイス酸を高度に取り込むキレートアミン型イオン液体の開発と電気化学特性の研究

研究課題名(英文) Studies on the Synthesis of Ionic Liquids Having Chelate Amines which Highly Incorporate Lewis Acids and on their Electrochemical Properties

研究代表者

飯田 雅康 (IIDA, Masayasu)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号：00107343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アルキルエチレンジアミンならびにアルキルジエチレントリアミンから成るプロトン性イオン液体(PIL)を新たに開発した。そして、それらにおける遷移金属イオンの錯形成について、可視吸収スペクトル、NMR、およびEXAFSにより詳細な構造化学的研究を行った。これらのイオン液体はキレートアミンを持ち、そのために遷移金属イオンをはじめとするルイス酸を取り込みやすいのが特徴である。これらの結果を基にして、本PIL系が大気中の二酸化炭素の吸着・放散に極めて有力であることを示した。更に、本PIL系をイミダゾリウム系のイオン液体に共存させて銅(II)イオンの酸化還元挙動への影響についても調べた。

研究成果の概要(英文)：Our research group has developed a new series of protic ionic liquids (PIL) comprising such alkyl chelate-amines as alkylethylenediamines and alkyldiethylenetriamines, and then studied the complexations of transition-metal ions in these PILs. The fine structures of the metal complexes in the PILs have been clarified using VIS absorption spectra, NMR relaxations, and EXAFS. It has been revealed that the present PILs are characteristic to encapsulate Lewis acids such as transition-metal ions. On the basis of the studies on the interactions with transition-metal ions, it has been revealed that the present PILs are advantageous to trap and then release CO₂ gas. Furthermore, an effect of the present PILs on the redox behavior of copper(II) ions in imidazolium IL system has been studied.

研究分野：溶液化学

キーワード：イオン液体 キレートアミン 遷移金属イオン 二酸化炭素 錯形成 酸化還元挙動

1. 研究開始当初の背景

(1) 「イオン液体」は有機物イオンを含む融点 100 未満の中性塩であり、その特異な性質とそれを生かした広範な有用性への期待から今世紀になって急速に研究が発展を遂げ、今や化学分野における最も重要なトピックスの一つとなっている。本代表者は、およそ四半世紀にわたって遷移金属を含むコロイド溶液系を研究対象にしてきており、その一環としてキレート配位子をもつ遷移金属錯体イオン液体を世界に先駆けて開発した。そして、その特異な性質を明らかにすると共に、金属ナノ粒子の創成など機能性を持たせることに成功した。(2006-2008)

(2) 本研究プロジェクトは、その実績に基づき、より普遍性を持たせるために、遷移金属イオンの代わりにプロトンが配位した新規なプロトン性キレートアミン型イオン液体(PIL)を系統的に開発してゆき、その特異な物性を調べると共に、遷移金属イオンや二酸化炭素などのルイス酸との相互作用を調べると共に、一連の PIL の機能性について追及したものである。

2. 研究の目的

(1) キレートアミンを含むプロトン性イオン液体は、本代表者が世界に先駆けて開発したイオン液体であり、分子構造を系統的に変化させてその効果を見るのに都合が良い事、そして遷移金属イオンのようなルイス酸を取り込みやすいのが特徴である。そこでまず、イオン液体を形成する分子構造の三つの部位である、アルキル鎖、極性基アミン、そしてアニオン構造を系統的に変化させて幾種類かの新規な PIL を合成し、それらの基本的な物理化学的な性質を明らかにしてゆく。ここでは、分子構造と物理化学的性質の関連性を明らかにしようと、イオン液体研究の基本課題に取り組む。遷移金属イオンを含まない PIL の物性に関して、diamine-PIL の系は既に我々のグループによって、本プロジェクトの期間以前に研究されており、2つの学術論文として発表されているので、本プロジェクトでは次ページに構造を示す triamine-PIL 系を中心に研究した。

(2) 続いてそのような物性の研究に基づいて、遷移金属イオンを初めとし、二酸化炭素も含めたルイス酸との相互作用に関してそのメカニズムや機能性を追求する。遷移金属イオンの場合には錯形成という基本問題に取り組む、二酸化炭素の場合には吸収と放散のような応用を視野に入れて脱着能力をテストする。

(3) 遷移金属イオンとの相互作用に関する研究を基にして、銅(II)イオンのイオン液体中でのサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定し、イオン液体中の溶存状態と電気化学的な挙動(電流・電位)の関係を追求する。市販のポピュラーなイミダゾリウム系イオン液体は遷移金属との相互作用が強い

が、我々の開発したキレートアミン型は上述のように遷移金属イオンを取り込みやすいので、イミダゾリウム系 IL にキレートアミン系 PIL を共存させることによって、その効果が期待できる。本課題は、当該分野のエキスパートである電力中央研究所との共同研究とする。

(4) 更に付加的な課題として、以前からの研究の延長となるが、上記の金属錯体イオン液体について金属錯体の構造と融点のような相挙動とを関係づける課題も新たな金属錯体を合成することによって展開した。

3. 研究の方法

(1) ここで対象にするイオン液体は、本代表者のグループが世界に先駆けて開発した系であるので、まずその基本物性の測定(キャラクタリゼーション)から始めた。イオン液体の性質で最も基本的なものである相挙動を調べる示差走査熱量(DSC)測定を初め、熱安定性を調べる熱重量分析(TG)、密度測定などを行った。また、イオン液体の性質として重要視される極性パラメーターは三種類の色素を用いて紫外可視分光光度計(本科研費で購入した日本分光(JASCO V-670iRM-G))によって求めた。

(2) 複数のアミンを持つ PIL であるので、そのプロトン付加位置を決定するのも基本的な課題である。そのために有力なのは窒素-15 NMR であり、塩基のアルキルアミンに強酸を滴加して窒素-15 NMR の化学シフトについての滴定曲線を描く。triamine-PIL は三種類の窒素があり、それぞれ異なった化学シフトを示すのでそれぞれの窒素ごとにプロトン付加の程度を知ることができる。

(3) 本プロジェクトで重要な課題の一つは、遷移金属イオン(ここで扱ったのは銅(II)イオンとニッケル(II)イオン)のイオン液体への錯形成である。それを調べるのに、最も基本的で情報量の多いのが紫外・可視吸収スペクトルである。そのために、本研究費で最も大きな出費が上記の JASCO V-670iRM-G の購入となった。測定はマトリックスとなる各 PIL 系に銅(II)またはニッケル(II)の単純塩(主に PIL の対アニオンを構成する TF_2N や TFA アニオン(構造は次ページに記す)の塩)を添加して吸収極大位置(λ_{max})をモニターした。

(4) イオン液体中での錯形成を調べるためにモデルとなる基本的な錯体を合成・単離し、適当な溶媒中でその吸収スペクトルを測り、イオン液体中と比較するのが重要な手法である。これは、上記の研究の目的(4)と関連してくるので、融点のような相挙動も DSC を用いて調べた。

(5) 遷移金属イオンの微視的な錯形成の構造を推測する有力な手法の一つが広域 X 線吸収微視的構造解析(EXAFS)である。連携研究者である生活環境科学系の原田雅史准教授の指導で主に大学院生によって、つくばの高工研(KEK)にて実験を行った。

(6) 銅(II) イオンの錯形成の寿命を決定したのは本研究の重要な成果である。このためには PIL の ^{13}C NMR 緩和時間と銅(II)イオン存在下の常磁性緩和時間の測定を行った。更に ^{14}N NMR の線幅(横緩和速度)を測定した。
 (7) NMR の特にプロトン付加に関する結果を解釈する上で、孤立したアルキルジエチレントリアミニウムカチオンについて密度汎関数(DFT) 計算を行った。計算には奈良女子大ワークステーションを用いた。
 (8) 電気化学的な測定には CV を用いて、銅(II)イオンのイミダゾリウム系 IL 中における酸化・還元挙動へのヘキシルエチレンジアミン PIL 共存の効果を見た。

4. 研究成果

開発した新規の PIL に関する基礎的なキャラクター化から記す。

(1) 本プロジェクトの期間内で新たに得られた新規の PIL は triamine タイプである。それまでに何度か合成を試み、どうしても除去出来なかった副生成物を再結晶法の工夫によりほぼ完全に除去することに成功し、基本的な物性測定が可能となった。

(2) 本プロジェクト期間中で最もまとまった成果があったのは、triamine-PIL 系の開発とその物性測定ならびに銅(II) イオンとの相互作用に関する研究である。先に報告した diamine-PIL 系と比較しつつ進められた。下の図 1 に triamine 系の分子構造を示す。

(カチオン側) (アニオン側)

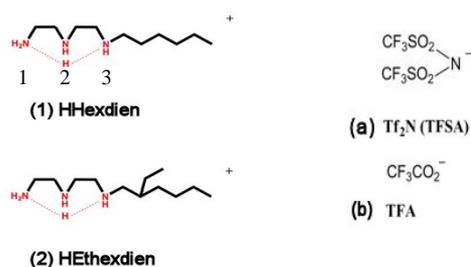


図 1. 用いた PIL のカチオン, アニオン

上図のカチオンとアニオンの組み合わせで 4 種類の PIL を合成した。これらはいずれも低い温度で液体となり、結晶化せず、ガラス転移のみを示した。diamine 系に比べてよりイオン液体になりやすい傾向を示した。

(3) プロトンの付加位置は三つの N について、上図(1)に示す 1~3 の位置のうち、2 の位置には付加せず 1 と 3 の位置に優先することが分かった。また、対アニオンが(a)の時には 3 の方に(b)の時には 1 の方に選択的に付加する。この対アニオンと付加位置の一級アミンか二級アミンかの選択性は diamine と同様の傾向であったが、triamine の方が選択性は弱かった。選択位置とそれをモニターする ^{15}N NMR の化学シフトの関係は DFT 計算からも裏付けられた。

(4) 銅(II)やニッケル(II)イオンの PIL 中での錯形成に関する研究の前に本系の特筆すべき効果を示したのがこれら金属イオンの水溶液からの抽出である。PIL の対アニオンに疎水性の Tf_2N アニオンを用いると、diamine-PIL では 99.9%, triamine-PIL では 99.99% の驚くべき抽出能力を示した。これは、これらの PIL がマクロ的には疎水的で水と混じり合わないが一方で極性基部分は大変親水的でしかもキレート効果のために、これらの遷移金属イオンを水相から引き抜いたものと説明できる。

(5) 銅(II)やニッケル(II)イオンの PIL 中での錯形成における配位構造は、本プロジェクトで根本的で重要な課題である。可視吸収スペクトルと EXAFS によって得られた結果は以下のようなものである。この詳細な研究については、diamine 系についても本期間内で行った。

diamine-PIL 系の可視吸収スペクトルと EXAFS による銅(II)イオン配位構造の研究：銅(II)イオンには amine が 4 配位で equatorial 位に配位し、axial 位には PIL の対アニオンが配位する傾向にあった。ただし、PIL の対アニオンが配位能力の弱い Tf_2N の場合には加えた CuX_2 塩の濃度が増加するにつれて、 Tf_2N 対アニオンより配位能力の強い X に置き換わる傾向があった。PIL に配位した Cu(II)イオンの配位数や結合距離については、吸収スペクトルから予想されるおよその結果と EXAFS のスペクトルへのフィッティングから得られた定量的な結果とが合理的に一致した。このような配位の形態は銅(II)イオン特有の Jahn-Teller 効果から来るものと説明できる。

diamine-PIL 系の可視吸収スペクトルと EXAFS によるニッケル(II)イオン配位構造の研究：銅(II)イオンのような Jahn-Teller 効果がなく、添加ニッケル(II)塩の濃度が低い領域では amine が 6 配位の tris 錯体が大部分生成し、ニッケル(II)塩濃度が高くなるにつれて、そのうちの一つのキレート amine がはずれて PIL の対アニオン二つに置き換わることが分かった。この際、二つのアニオンは cis 位を取る。また、アルキル鎖に側鎖のある N-2-ethylhexyl を用いると、N-hexyl に比べより配位子がはずれやすい傾向にあることが分かった。ニッケル(II)の系でも、吸収スペクトルから予想される傾向は、EXAFS のスペクトルへのフィッティングから得られた定量的な結果によって支持された。

triamine-PIL 系の可視吸収スペクトルによる銅(II)イオン配位構造の研究：diamine-PIL と同様に添加銅(II)塩の濃度依存性を見た。その結果、PIL の対アニオンが Tf_2N , TFA いずれの場合であっても、 CuX_2 塩(ここで X = Cl, Tf_2N , TFA の三通り)の濃度が増加するにつれて銅(II)イオンの可視吸収スペクトルにほとんど変化がなく、その吸収スペクトルは amine が 5 配位になっていることを示した。すなわち amine は bis-triamine 錯体となり、

そのうち一つの amine が足を上げて配位するのが安定な状態となる。残りには PIL の対アニオンの酸素原子が配位していると推測された。

(6) 銅(II)イオンの PIL 中での錯形成の寿命
diamine-PIL 系：¹³C NMR の縦緩和時間と ¹⁴N NMR スペクトル線幅（横緩和時間に逆比例）への常磁性緩和効果の温度依存性を測定し、Swift-Connick の式に基づいて PIL 中で形成された Cu(II)の bis-diamine 錯体の寿命（滞在時間， τ_M ）を見積もった。¹³C NMR の縦緩和時間には分子の運動に係る T_{1M} も関与することが分かり、直接寿命を見積もるには ¹⁴N NMR スペクトルの線幅の方が都合良かった。結果は $\tau_M = 10^{-4}$ s と水、エタノール、エチレンジアミンなどこれまで報告されている分子溶媒中と比べて著しく長くなっていることが示された。

triamine-PIL 系：diamine-PIL 系と同様に、Cu(II)の bis-triamine 錯体の寿命（滞在時間， τ_M ）を見積もった。ただし、よりずっと寿命が長くなり、¹³C NMR の縦緩和時間もほとんど τ_M のみが支配する結果となった。よって、¹⁴N NMR スペクトル線幅より精度の高い ¹³C NMR 縦緩和時間から直接 τ_M を求めることが出来た。その値はおおよそ 10^{-2} s となり、diamine-PIL 系より更に寿命が長くなるという興味深い結果が得られた。

(7) diamine-PIL ならびに triamine-PIL による二酸化炭素ガスの吸収と放散について：本研究は産総研の金久保グループと共同で行ったもので、我々の開発したキレートアミン型 PIL、特に triamine-PIL が二酸化炭素の吸収および放散の能力が優れていることを見出した。イオン液体はこれまでも tetraalkylphosphonium 系が二酸化炭素ガスの吸収に優れていることが報告されていたが、本 PIL 系は低温での吸収能力と共に吸収した二酸化炭素を高温（100 近傍）で放散する能力が優れていることが分かった。よって、二酸化炭素ガスの分離・吸収に大変都合が良いことになった。この課題に関しては、下記のように本プロジェクトの期間内で特許の出願を行い、本年1月に公開された。

(8) 銅(II) イオンのイミダゾリウム系イオン液体中での電気化学挙動への本 diamine-PIL 存在の効果：電力中央研との共同研究として丁度本プロジェクトの期間内の3年にわたって実施した。キレートアミン基を持つイオン液体が遷移金属イオンをとりわけ取り込みやすいことを利用して、広く用いられているイミダゾリウム系のイオン液体中での酸化還元挙動への効果を見た。先に我々の研究室で行った銅(II)イオンの diamine-PIL 中での錯形成に関する研究（下記の発表雑誌論文）に基づいて銅イオンの溶存状態を推測し、酸化還元挙動（電流・電位）への効果と関連付けを試みた。ただし、イミダゾリウム系イオン液体に対して添加した diamine-PIL は少量の割には銅(II) イオンとの相互作用が大きく、

また三元系での酸化還元反応であるため、diamine-PIL 自身も酸化還元反応を起こしたりして複雑な反応系となった。よって、期間内に反応機構を明らかにすることは出来なかった。

(9) 以上、(1)~(8) に本プロジェクトの課題と直接関係する成果についてまとめたが、更に関係する重要な成果について一つ触れておきたい。銅(II) やニッケル(II) イオンの diamine-PIL 中での錯形成は本プロジェクトの中心課題であるが、その構造を推測するために、これら金属イオンのアルキルエチレンジアミンおよびアルキルジエチレントリアミン錯体を合成・単離し、適当な溶媒に溶解してその可視吸収スペクトルを測定した。この際に単離した金属錯体の多くはそれら自身が低融点を示し、いわゆる金属錯体イオン液体を形成する。これらは、分子の構造と相挙動を関係づけるのに大変都合が良い。そこで、銅(II)、ニッケル(II)以外にも、本プロジェクトに先駆けて数年前から取り扱っている銀(I)、さらに亜鉛(II) を加えた4種類の金属イオンのアルキルエチレンジアミン錯体を幾種類か合成して相挙動と分子構造の関係を追求した。その結果、+1 荷電の銀(I)錯体はカチオンとアニオンとの間のクーロン力およびファンデルワールス力を考慮すればおよそ予想されるような結果になったが、+2 荷電の錯体は単純な分子間力からのみでは説明できない特異性がいくつか現れた。それらは幾何学的な構造を考慮した分子間力の立場から説明でき、分子構造と相挙動の関係についていくつかの有益な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計3件）

M. Watanabe, C. Nakayama, H. Yasuda, M. Harada, M. Iida, Interactions of Nickel(II) Ions in Protic Ionic Liquids Comprising *N*-hexyl (or *N*-2-ethylhexyl) ethylenediamines, *J. Mol. Liq.*, 査読有, **214**, 77-85 (2016). DOI: 10.1016/j.molliq.2015.11.043

S. Takemura, S. Kawakami, M. Harada, M. Iida, Solvation Structure of Copper(II) Ion in Protic Ionic Liquids Comprising *N*-hexyl ethylenediamine, *Inorg. Chem.*, 査読有, **53**, 9667-9678 (2014). DOI: 10.1021/ic501177t

M. Watanabe, S. Takemura, S. Kawakami, E. Syouno, H. Kurosu, M. Harada, M. Iida, Sites of protonation and copper(II)-complexation in protic ionic liquids comprised of *N*-hexyl ethylenediaminium cation, *J. Mol. Liq.*, 査読有, **183**, 50-58 (2013). DOI:10.1016/j.molliq.2013.04.002

〔学会発表〕（計15件）

Masayasu IIDA, Solvation Structures of Metal

Ions in the Protic Ionic Liquid (PIL) Comprising *N*-alkylethylenediamine and a Reversible Extraction of Transition-metal Ions from Aqueous Media Using the PIL, *Pacificchem*2015, Dec. 18, 2015, Hawaii (USA)

中山知佐世, アルキルジエチレントリアミン系プロトン性イオン液体における銅(II)イオンの錯形成, 第6回イオン液体討論会, 2015年10月26日, 同志社大学(京都)

安田晴香, アルキルエチレンジアミン遷移金属錯体のイオン液体・液晶形成, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大(奈良)

ホワラ, 銀(I)イオン含有アルキルエチレンジアミン系イオン液体からの銀(I)ナノ粒子創成, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大(奈良)

中山知佐世, アルキルジエチレントリアミン系プロトン性イオン液体における銅(II)イオンの錯形成, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大(奈良)

中山知佐世, アルキルジエチレントリアミン系プロトン性イオン液体における銅(II)イオンの錯形成, 第65回錯体化学討論会, 2015年9月22日, 奈良女子大(奈良)

Mitsuhiro Kanakubo, CO₂ Chemisorption Properties of Ionic Liquids with Polyamine Cations, *COIL*6, Jun. 16, 2015, Jeju City (Korea)

渡辺麻友, アルキルエチレンジアミン系プロトン性イオン液体における銅(II)およびニッケル(II)イオンの錯形成, 第37回溶液化学シンポジウム, 2014年11月12日, 佐賀アクロス(佐賀)

安田晴香, アルキルエチレンジアミン遷移金属錯体のイオン液体・液晶形成と分子構造との関係, 第5回イオン液体討論会, 2014年10月28日, 横浜シンポジア(横浜)

中山知佐世, アルキルジエチレントリアミン系プロトン性イオン液体の合成および銅(II)イオンとの相互作用, 第5回イオン液体討論会, 2014年10月28日, 横浜シンポジア(横浜)

飯田雅康, 遷移金属イオンを含むキレートアミン型イオン液体の構造と性質, 金属錯体のイオン液体化学特別セミナー(招待講演) 2014年9月3日, 神戸大学(神戸)

Takashi Makino, CO₂ Chemisorption Properties of Ionic Liquids with Amino Functionalized Cations, 2nd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, Jun.30, 2014, Toronto (Canada)

渡辺麻友, アルキルエチレンジアミン型プロトン性イオン液体のプロトン付加位置およびニッケル(II)との相互作用, 第4回イオン液体討論会, 2013年11月21日, 慶応大学(横浜)

竹村忍, キレートアミン型プロトン性イオン液体と銅(II)イオンとの相互作用に及ぼす

対イオンの効果, 第4回イオン液体討論会, 2013年11月21日, 慶応大学(横浜)

竹村忍, ヘキシルエチレンジアミンプロトン性イオン液体と銅(II)塩との相互作用, 第36回溶液化学シンポジウム 2013年10月10日, 北海道大学(札幌)

〔産業財産権〕
出願状況(計1件)

名称: 酸性ガス化学吸着液および酸性ガス分離回収方法

発明者: 金久保光央, 牧野貴至, 横山敏郎, 新妻依利子, 飯田雅康

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特許願 2014-133360号

出願年月日: 平成26年6月27日

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯田 雅康 (IIDA, Masayasu)

奈良女子大学・自然科学系・教授

研究者番号: 00107343

(2) 連携研究者

原田 雅史 (HARADA, Masafumi)

奈良女子大学・生活環境科学系・准教授

研究者番号: 90314525

(3) 研究協力者

中山 知佐世 (NAKAYAMA, Chisayo)

安田 晴香 (YASUDA, Haruka)

ホワラ (Hauer)

渡辺 麻友 (WATANABE, Mayu)

竹村 忍 (TAKEMURA, Shinobu)

金久保 光央 (KANAKUBO, Mitsuhiro)

牧野 貴至 (MAKINO, Takashi)