

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 30 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26810052

研究課題名(和文) ビオロゲン型イオン液体の融点や酸化還元応答に対する対アニオン依存性の効果の解明

研究課題名(英文) Anion dependences of melting point and redox reaction of viologen type ionic liquids

研究代表者

田原 弘宣 (TAHARA, Hironobu)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：80631407

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ビス(フルオロアルカンスルホニル)イミドを対アニオンに持つビオロゲン型イオン液体(VIL)の融点に対アニオンのフルオロアルキル鎖長やビオロゲンのアルキル鎖長の違いによってどのように変化するかを調査した。低融点のVILを設計するためには、ビオロゲンの側鎖長とアニオンのフルオロアルキル鎖長に最適な組み合わせがあることを明らかにした。さらに、VILのサイクリックボルタンメトリーで得られる拡散係数がNMR測定から得られた拡散係数とおおむね同程度の値であったため、伝導機構が電子ホッピングではなく物理拡散主体であることも明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide have been frequently used as the counter anions in ionic liquids. Its ability to lower the melting point because of weakening of electrostatic interaction is still under debate. In this study, we examined the relationship between the fluoroalkyl chain length of bis (fluoroalkanesulfonyl)imide the melting point of methyl viologen salts. We found that the appropriate combinations of chain length of viologens and anions are required for the lower melting of viologen salts. In addition, we examined electric transportation properties of a viologen type ionic liquid, 1-butyl,1'-heptyl-viologen dibis (trifluoromethanesulfonyl)imide, by cyclic voltammetry (CV) and NMR measurement. We found that the physical diffusion is dominant for the apparent diffusion by the CV measurement.

研究分野：電気化学

キーワード：レドックスイオン液体 ビオロゲン ビス(フルオロアルカンスルホニル)イミド

1. 研究開始当初の背景

イオン液体の有用性と物性の報告はされているが、機能性を持ったイオン液体の報告例は少ない。特にエネルギー貯蔵や長距離電子移動をサポートする媒体として期待される酸化還元活性イオン液体 (Redox Active Ionic Liquids: RAILs) の研究は希少であり、RAILs の1つであるピオロゲン型イオン液体の低融点化は重要な課題である。

イオン液体とは常温付近で液体のイオン性化合物の総称であり、不揮発性、高粘性、高極性、高い電気・光・熱・化学的安定性を有し、従来の分子性溶媒とは性質が大きく異なっている。またイオン液体は、構成しているアニオンとカチオンの組み合わせで粘性や極性などの物性をチューニングすることができ、オーダーメイド性が高いという特徴も有する。現在、イオン液体そのものが溶媒であり電解質であるという立場から、電気化学分野への展開が基礎から応用まで研究されている。イオン液体の性質を最大限に生かした機能性液体の開発は多くはない。特に、電子伝導性を持たせた機能性イオン液体である RAILs の物性の報告は数例しかない。というのも、酸化還元特性を示す置換基や部位を導入することでイオン液体の融点を上昇させてしまい、固体となってしまうことが非常に大きな問題となっているからである。現在、この問題を解決するための一般的な分子設計は提案されていない。

2. 研究の目的

ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (C_1FSI) は、イオン液体のアニオンとして最も広範に用いられるものの一つである。電子密度が C_1FSI アニオン全体に分散しているためカチオン・アニオン間の静電相互作用が小さい。ピオロゲンの m.p. を下げるには、ピオロゲンの側鎖の非対称性とアニオンの嵩高さが重要だと想定できるが、アニオンの構造と m.p. の関係は調べられていない。本研究では、対称ピオロゲン C_xVC_x ($x=1, 4, 7$) の対アニオンとしてビス(フルオロアルカンスルホニル)イミド C_nFSI の n を系統的に変え、ピオロゲンイオン液体の構造と m.p. への効果を調べた。また、電気化学特性についても調査を行った。

3. 研究の方法

(1) 図 1 に示す様々な鎖長のピオロゲンと、様々なフルオロアルキル基をもつビス(フルオロアルカンスルホニル)イミドの組み合わせ、融点を示差走査熱量分析によって評価した。

(2) 単結晶を得ることが出来た $[C_1VC_1][TFSI]_2$ と、H24 年度の研究活動スタート支援の成果である $[C_4VC_7][TFSI]_2$ の単結晶構造と比較し、マードリングポテンシャルの

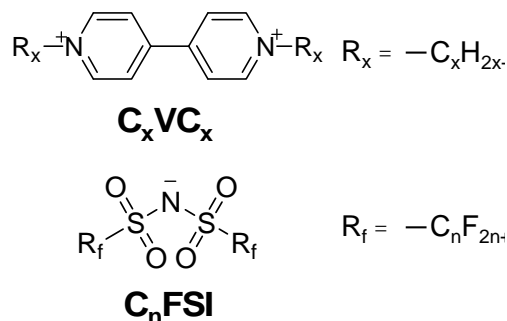


図 1 本研究に用いたピオロゲンの構造。ただし、文中の TFSI は C_1FSI と同義で用いられる。

計算も行い、 $[C_4VC_7][TFSI]_2$ の低融点化の原因についても考察した。

(3) 電気化学特性として、ブチルヘプチルピオロゲン ジビス(トリフルオロアルカンスルホニル)イミド ($[C_4VC_7][TFSI]_2$) のマイクロ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーや勾配磁場 NMR によって拡散係数を見積もった。

4. 研究成果

(1) $[C_xVC_x][C_nFSI]_2$ ($n=0 \sim 4$) の m.p. のアニオン炭素数 n 依存性を示す。ピオロゲン C_xVC_x ($x=1, 4, 7$) と対アニオン C_nFSI ($n=0 \sim 4$) を組み合わせた塩の中では、 $[C_4VC_4][C_2FSI]_2$ が最低の m.p. を示した。 C_4VC_4 および C_7VC_7 では $n=0$ の m.p. が $n=1$ の m.p. より相当に高く、 $n=2$ から $n=4$ までアニオンの鎖長を伸ばすと m.p. は高くなった。 m.p. の低下は、アニオンの鎖長が伸び、立体障害によりアニオンとピオロゲン間の距離が大きくなったことによる静電引力が減少することに起因している。アニオンの鎖長をそれ以上長くすると m.p. が上がり、これは van der Waals 力の増大に起因している。 $[C_4VC_4][C_2FSI]_2$ の場合は、例外的に m.p. が大きく下がった。これは、アニオンの体積とカチオンの体積が互いにサイズとなり、アニオン間の反発が起因したものと推測した。

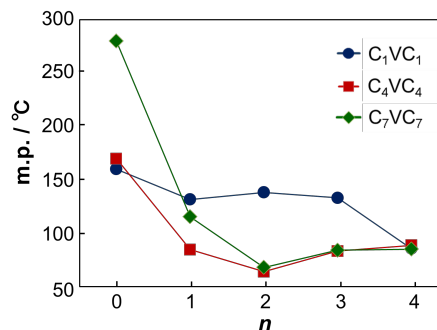


図 2. $[C_xVC_x][C_nFSI]$ の融点とアニオンのフルオロアルキル鎖長 n との関係。

(2) 図 3 に、X 線結晶構造解析によって得られた ORTEP 図を示す。 $[C_4VC_7][TFSI]_2$ と $[C_1VC_1][TFSI]_2$ を比較することで、それぞれのピオロゲン結晶が持つ興味深い特徴を得ることが出来た。

アニオンのコンホメーション

TFSI アニオンは、cis-trans 異性体を持っている。気相および液相では trans 体が安定であることが知られており、固相の場合でも見出されている多くは trans 体である。ピオロゲンはジカチオンであるため、対アニオンは両論的に 1 つのアニオンを持っている。 $[C_1VC_1][TFSI]_2$ における TFSI のコンホメーションは 1 つの TFSI はどちらも trans 体であった。一方、 $[C_4VC_7][TFSI]_2$ の 1 つの TFSI のうち、1 つは trans 体でもう一つは cis 体であった。cis 体と trans 体が 1 つの単位に共存した結晶はこれまでに報告はなく、大変興味深い。

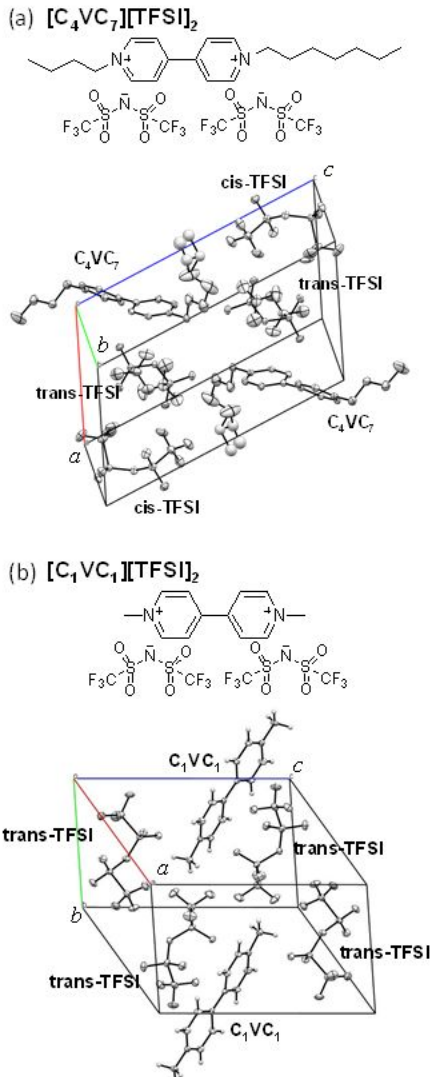


図 3 (a) $[C_4VC_7][TFSI]_2$, (b) $[C_1VC_1][TFSI]_2$ の X 線結晶構造解析によって得られた ORTEP 図。

ピオロゲンの二面角

ピオロゲンにおいて、一般的には、酸化された状態(+2)における 2 つのピリジニウムが $30 \sim 40^\circ$ 程度のねじれを持っている。 $[C_4VC_7][TFSI]_2$ では 37° であるが、 $[C_1VC_1][TFSI]_2$ では 9° であった。ピオロゲン類は、還元されたり電子ドナーとの間の電荷移動相互作用によって二面角が 0° 近くになる。固体粉末の拡散反射スペクトルからは電荷移動相互作用が確認されなかったことから、 $[C_1VC_1][TFSI]_2$ 結晶では二面角を平面に近づけて不安定化させる以上に大きなイオン間相互作用が存在していることになる。

静電相互作用

Izgorodina と MacFarlane のグループが開発した Expanding Unit-cells Generalized Numerical (EUGEN)法を用いて $[C_4VC_7][TFSI]_2$ と融点が高い $[C_1VC_1][TFSI]_2$ について、静電エネルギーとマーデルング定数の計算を行ったところ、静電相互作用と融点がよく相関していることを確認した。静電相互作用が小さい $[C_4VC_7][TFSI]_2$ は $[C_1VC_1][TFSI]_2$ に比べてアニオン-カチオン間距離が長く、かつイオンの空間配置も静電相互作用が小さくなるように充填されていると解釈可能である。この場合の静電相互作用が小さな空間配置とは、ブチル基とヘプチル基のために単位胞内のイオンの密度が小さいとみなすことができる。このような静電エネルギーは、イオン液体の電解質としての活量係数やイオン間相互作用があらわに重要になる現象の記述に必要なパラメータであるため、より広範な適用が望まれる。

表 1 融点と EUGEN 計算で得られたパラメータの関係。 d_{\min} は水素原子を除いたアニオンとカチオンの最近接原子間距離を示す。

Parameters	$[C_4VC_7][TFSI]_2$	$[C_1VC_1][TFSI]_2$
$ M_{\text{cation}} $	4.263	4.048
$ M_{\text{anion}} $	0.834	1.122
$ M_{\text{salt}} $	0.637	0.646
d_{\min}	2.953 Å	2.901 Å
E_{es}	-1198 kJ/mol	-1237 kJ/mol

(3) $[C_4VC_7][TFSI]_2$ について勾配磁場を利用した Pulsed-field Gradient Spin-Echo (PGSE) NMR と、電気伝導度、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリーを用いてレドックス応答の拡散機構について解析したところ、レドックス応答は物理拡散支配であると結論した。粘度は室温付近で $7000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度と、おそらく Murray らのグループのピオロゲン型イオン液体よりもずっと粘度が小さいために、物理拡散支配になったと推測できる。ただし我々の VILs についても、得られ

たレドックス応答全てを仮に電子ホッピングであると仮定すると、室温で $k_{ex} = 4 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ となり、希薄溶液系の k_{ex} よりもずっと小さな値であった。レドックス種濃度がたとえ 1 M 以上という高濃度でも、電子ホッピングが支配的であるとは限らず、電子移動反応が高速な VILs の設計も今後の重要な課題となる。

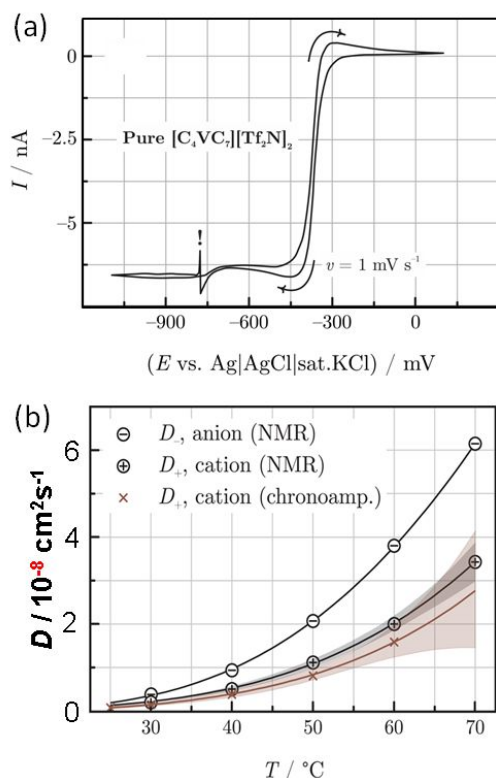


図 4 (a) マイクロ電極を用いた $[\text{C}_4\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ のサイクリックボルタメトリーと (b) C_4VC_7 と TFSI の拡散係数。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- 1) H. Tahara, R. Baba, K. Iwanaga, T. Sagara, H. Murakami, "Electrochromism of a Bipolar Reversible Redox-Active Ferrocene-Viologen Linked Ionic Liquid", *Chem. Commun.*, **53**, 2455-2458 (2017). [査読あり]
- 2) H. Tahara, Y. Furue, C. Suenaga, T. Sagara, "A Dialkyl Viologen Ionic Liquid: X-ray Crystal Structure Analysis of Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Salts", *Cryst. Growth Des.*, **15**, 4735-4740 (2015). [査読あり]
- 3) N. Bodappa, P. Broekmann, Y. Fu, J. Furrer, Y. Furue, T. Sagara, H. Siegenthaler, H. Tahara, S. Vesztegom, K. Zick, T. Wandlowski, "Temperature-Dependent Transport Properties of a Redox-Active Ionic Liquid with a Viologen Group", *J. Phys. Chem. C.*, **119**, 1067-1077 (2015). [査読あり]

〔学会発表〕(計 16 件)

- 1) 田原弘宣, 池田知弥, 浦川洸郁, 末永智絵, 古江祐太郎, 相樂隆正: 「ピオロゲン型イオン液体の開発と電気化学特性評価」, 有機エレクトロニクス研究会 (OME) 5, 長崎県美術館, (長崎県長崎市) (2017.1.28)
- 2) Kodai Iwanaga, Hironobu Tahara, Hiroto Murakami: 「Photochromic Behavior of a Ferrocene-Viologen linked Redox-Active Ionic Liquid」, The 11th SPSJ International Polymer Conference (IPC2016) 16P-S5-060b, 福岡国際会議場, (福岡県福岡市) (2016.12.16)
- 3) 田原弘宣, 岩永幸大, 相樂隆正, 村上裕人: 「フェロセン-ピオロゲン連結型レドックスイオン液体のエレクトロクロミック特性の評価」, 第 62 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, T15, 宮古島市中央公民館大ホール, (沖縄県宮古島市) (2016.11.20)
- 4) 池田知弥, 浦川洸郁, 田原弘宣, 相樂隆正: 「マイクロ電極を用いた高粘性溶媒中におけるメチルピオロゲン間の電子ホッピングの電気化学的解析」, 第 67 回コロイドおよび界面化学討論会, 2B08, 北海道教育大学旭川校 (北海道旭川市) (2016.9.23)
- 5) 岩永幸大, 田原弘宣, 村上裕人: 「フェロセン-ピオロゲン連結イオン液体のエレクトロクロミック挙動」, 第 53 回化学関連支部合同九州大会, PF-5-002, 北九州国際会議場 (福岡県北九州市) (2016.7.2)
- 6) 岩永幸大, 田原弘宣, 村上裕人: 「フェロセン-ピオロゲン連結イオン液体のエレクトロクロミズム」, 第 65 回高分子学会年次大会, 3Pb076, 神戸国際会議場 (兵庫県神戸市) (2016.5.27)
- 7) 田原弘宣, 松村裕登, 池田知弥, 相樂隆正: 「酸化還元活性イオン液体のモデル系としての高粘性媒質中のピオロゲンの電気化学解析」, 電気化学会第 83 回大会, 1B26, 大阪大学吹田キャンパス (大阪府吹田市) (2016.3.29)
- 8) 末永智絵, 田原弘宣, 相樂隆正: 「ビス(フルオロアルカンスルホニル)イミドを対アニオンに持つピオロゲンの融点に及ぼすアルキル鎖やフルオロアルキル鎖の効果」, 第 61 回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, P23, イーグレひめじ (兵庫県姫路市) (2015.11.24)
- 9) 田原弘宣, 古江祐太郎, 相樂隆正: 「水に接したピオロゲン型イオン液体のボルタモグラムと分光電気化学」, 2015 年電気化学秋季大会, 1G18, 埼玉工業大学 (埼玉県深谷市) (2015.9.11)
- 10) 末永智絵, 田原弘宣, 相樂隆正: 「ビス(フルオロアルカンスルホニル)イミドを対アニオンにもつアルキルピオロゲンの融点とアニオンの構造との相関」, 第 52 回化学関連支部合同九州大会, EC-2-0041, 北九州

- 国際会議場（福岡県北九州市）(2015.6.27)
- 11) 古江祐太郎、田原弘宣、相樂隆正：「ピオロゲン部位を持つレドックス活性イオン液体のボルタンメトリー応答の解析 イミダゾリウム連結型を含めた検討」、電気化学会第 82 回大会、1R32、横浜国立大学（神奈川県横浜市）(2015.3.15)
 - 12) 古江祐太郎、田原弘宣、相樂隆正：「電極/ピオロゲン型イオン液体/水溶液系の電気化学」第 60 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会、1P12、京都工芸繊維大学 60 周年記念館（京都府京都市）(2014.11.15)
 - 13) 古江祐太郎、田原弘宣、相樂隆正：「ピオロゲン型イオン液体相で被覆された電極の水溶液中での電気化学」、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、3B03、東京理科大学 大神楽坂キャンパス（東京都新宿区）(2014.9.5)
 - 14) 松村裕登、田原弘宣、相樂隆正：「ピオロゲン型イオン液体の分子設計 - 融点に及ぼす対称性と側鎖不飽和結合の効果 - 」、第 51 回化学関連支部合同九州大会、PC-4-024、北九州国際会議場（福岡県北九州市）(2014.6.28)
 - 15) 田原弘宣、相樂隆正：「メチルピオロゲン π ダイマーのポテンシャル曲線と電子相関」、第 51 回化学関連支部合同九州大会、PC-4-038、北九州国際会議場（福岡県北九州市）(2014.6.28)
 - 16) 古江祐太郎、田原弘宣、相樂隆正：「金電極/ピオロゲン型イオン液体/電解質水溶液系の電気化学」、第 51 回化学関連支部合同九州大会、EC-6-007、北九州国際会議場（福岡県北九州市小倉北区）(2014.6.28)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/douteki/jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田原 弘宣 (TAHARA, Hironobu)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：80631407