

平成22年 5月30日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20750107

研究課題名（和文） 双安定性を示すイオン液体の開発

研究課題名（英文） Development of Bistable Ionic Liquids

研究代表者

吉田 幸大（YOSHIDA YUKIHIRO）

名城大学・総合研究所・助教

研究者番号：10378870

研究成果の概要（和文）：4,4'-ジカルボン酸-2,2'-ビピリジンが配位した-2価コバルトビス（ジオキソレン）錯陰イオンを合成し、テトラアルキルホスホニウム陽イオンとのイオン液体を開発した。光吸収スペクトルならびに静磁化率の温度依存性から、液体状態で原子価異性現象を示すことを明らかにした。また、15種の新規プロトン性イオン液体を開発し、 $pK_a - pK_a'$ 値と Walden 積ならびにソルバトクロミック特性の相関関係を見出した。

研究成果の概要（英文）：We successfully synthesized a room-temperature ionic liquid made by combining a cobalt bis(dioxolene) complex dianion and a bulky tetraalkylphosphonium cation. Temperature dependences of the electronic absorption spectra and static magnetic susceptibility revealed that the ionic liquid exhibits a valence-tautomeric equilibrium in the liquid state at around room temperature. We also synthesized 15 kinds of protic ionic liquids with different $pK_a - pK_a'$ values, and found that the value intimately relates to the Walden product and solvatochromic parameters.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン液体、イオン伝導、プロトン移動、酸塩基、コバルト錯体、原子価異性、磁性、スマート流体

1. 研究開始当初の背景

液体の混和性、熱的・電気化学的安定性、極性、イオン伝導性などを構成イオンの選択や化学修飾により制御できる“Designer

Solvents”イオン液体は、基礎・応用両面において近年多くの注目を集めている。特に、不揮発性（広い液体温度領域）かつ高いエネルギー密度を有することから、色素増感太陽

電池、リチウム二次電池、電界効果トランジスタなどの電解液としての応用が期待されており、アンモニウム系イオン液体を用いた電気二重層キャパシタはすでに商品化へと結実している。研究代表者はこれまで、非ハロゲン系としては最も高い室温イオン伝導度を有するイオン液体や、常磁性や発光特性を有するイオン液体などを報告している。超微細インクジェットなどの精密加工技術の進歩とともに近年発展しているピコリットルテクノロジーへの応用展開を検討すると、液体状態を保ちながら外的刺激に対して顕著な物性変化や双安定性を示す機能性イオン液体は、不揮発性かつ形状自由度に優れた次世代スマート流体としての可能性を有している。しかしながら、これまでの研究例は、CO₂ガス通気により1-アルコールが1-アルキルカルボネート陰イオンに変化し、DBUがプロトン化されることにより混和性、極性、粘性、イオン伝導性が変化する溶液系に限定されている現状がある。

2. 研究の目的

本研究では、互変的錯体異性現象（温度や圧力などの外的刺激より錯体の分子間相互作用や電荷移動量が変化する現象）を示すことが予想されるプロトン移動錯体や原子価異性（VT）現象を示すことが予想されるコバルト錯陰イオンを用いて、温度によってイオン伝導性や磁性が急激に変化する双安定性イオン液体を開発し、不揮発性かつ形状自由度に優れたスイッチング・メモリ材料としての応用可能性について検討する。特に、機能性中性分子に酸性基を導入した陰イオンをイオン液体の構成成分として用いることにより、スマート流体の新規物質群の開拓を行なう。

3. 研究の方法

一連の2-アルキルアニリンと2,4-ジニトロフェノールとのイオン液体を合成し、Walden積（モル伝導度と粘度の積。希釈KCl水溶液の値からの差がイオン性の指標となる）の温度依存性について評価する。¹H NMRスペクトルと相互検討を行なうことによりプロトン移動度（イオン性）を評価する。プロトン移動-電荷移動転移を示唆するWalden積の顕著な変化が観測された場合には、ソルバトクロミズム（ReichardtのE_T値、Kamlet-Taftのα、β、π*値など）による極性や水素結合供与/受容能変化の検討も行なう。また、様々な共役酸pK_a'値を持つ複素環塩基と様々なpK_a値を持つカルボン酸誘導体を用いてプロトン性イオン液体を合成し、pK_a-pK_a'値とWalden積の相関について検討する。特に、pK_a-pK_a'値がゼロ付近のイオン液体については、Walden積やソルバトクロ

ミック特性を詳細に検討する。

コバルトビス(ジオキソレン)錯体は室温近傍でVT現象を示すことが知られている(図1)。低温相(上)では、非磁性3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-カテコレート(DBCat)と常磁性3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-セミキノネート(DBSQ)が1分子ずつ低スピンCo(III)に配位しているが、温度上昇に伴いDBCatから中心Coへの分子内電子移動(ligand to metal charge transfer; LMCT)が誘起され、高スピンCo(II)にDBSQが2分子配位した高温相(下)へと変化する。本研究では、カルボキシル基付加2,2'-ビピリジン(bpy(COOH)₂)が配位した-2価コバルト錯陰イオンと長鎖アルキル基を有する四級ホスホニウム陽イオンを用いて、熔融状態でVT現象に伴う磁性や分子内電荷分布の変化を示すイオン液体を開発する。光吸収スペクトルや静磁化率の温度依存性を測定し、VT現象の有無ならびに平衡挙動(平衡温度、温度ヒステリシス、応答性)を評価する。

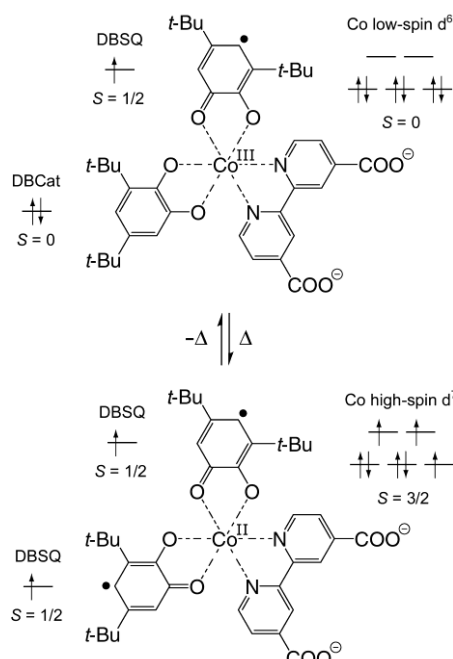


図1 本研究で合成したコバルト錯陰イオンにおけるVT平衡(上:低温低スピン状態、下:高温高スピン状態)

4. 研究成果

3-ブチルピリジン(pK_a' = 5.42)、1-ブチルイミダゾール(pK_a' = 6.60)、1-ブチルピロリジン(pK_a' = 10.2)と様々なpK_a値(0.30-4.75)を持つカルボン酸誘導体(トリフルオロ酢酸、ジクロロ酢酸、ピルビン酸、ギ酸、酢酸:図2)を用いて、計15種類の新規プロトン性イオン液体を合成した。100°C

以下での交流インピーダンス測定では、イオン性-中性転移によると思われる挙動は観測されなかった。現在、IR スペクトルを用いたプロトン移動度の算出方法について検討しているが、 pK_a-pK_a' 値と Walden 積ならびにソルバトロミック特性の間により相関が見られた。

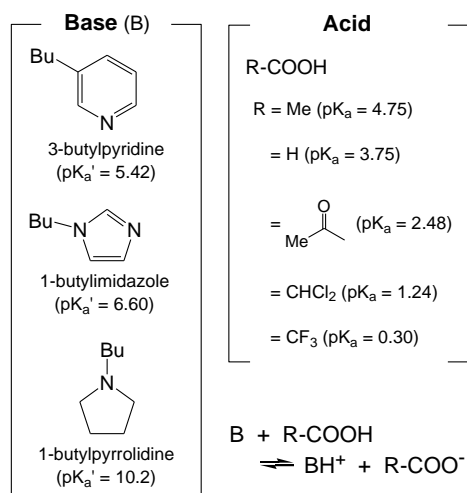


図 2 本研究で用いた複素環塩基とカルボン酸誘導体

bpy(COOH)₂ は、既知の方法に従って K₂Cr₂O₇ を用いた Me₂bpy の酸化反応により合成し、希硝酸中での再結晶により精製した (収率 98%)。AgNO₃ との複分解反応により bpy(COOAg)₂、さらにはトリヘキシルテトラゲシルホスホニウム (P_{14,6,6,6}: 図 3a) 塩化物塩との複分解反応により (P_{14,6,6,6})₂[bpy(COO)₂] を得た後に、乾燥エタノール中で四核クラスター錯体 [Co^{II}(DBSQ)₂]₄ · 2(PhH) と定量的に反応させることにより、深緑色粘性液体 (P_{14,6,6,6})₂[Co^{II}(DBSQ)₂(bpy(COO)₂)] を得た (収率 94%: 図 3b)。粘度は室温で 1000 mPa s 以上であった。DSC ならびに ESR 測定より、-11°C でガラス転移を示し、約 80°C でラジカルの消失を伴い分解することが分かった。

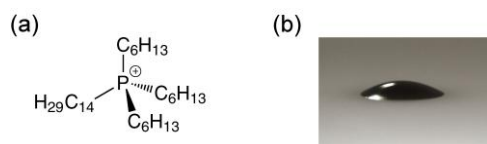


図 3 (a) P_{14,6,6,6} 陽イオンの分子構造、(b) (P_{14,6,6,6})₂[Co^{II}(DBSQ)₂(bpy(COO)₂)] 深緑色粘性液体

得られたイオン液体を分散させた KBr 加圧ペレットの -173°C における UV-Vis-NIR 光吸

収スペクトルを図 4a に示す。低温では LMCT に帰属されるバンドが 610 nm 付近に現れるが、7°C から 47°C に温度を上げるとこの LMCT バンドは弱くなり、代わりに中心 Co から DBSQ への電荷移動 (metal to ligand charge transfer; MLCT) バンドが 740 nm 付近に現れる (図 4b)。このスペクトル変化は、VT 平衡がこの温度領域で起きていることを示唆しており、また、図 1 から予想されるように、2400 nm 付近の DBCat から DBSQ への配位子-配位子間電荷移動 (ligand to ligand charge transfer; LLCT) バンドは温度上昇とともに弱くなる (図 4c)。

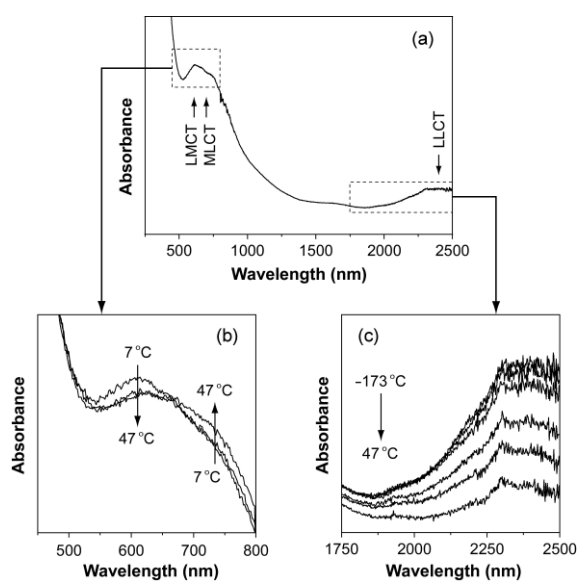


図 4 (a) -173°C における UV-Vis-NIR 光吸収スペクトル、(b) 高エネルギー領域におけるスペクトルの温度変化 (7, 27, 47°C)、(c) 低エネルギー領域におけるスペクトルの温度変化 (-173, -73, -13, 7, 27, 47°C)

2 K (-271°C) での有効磁気モーメント ($\mu_{\text{eff}} = g[\sum S_i(S_i+1)]^{1/2} \mu_B$; g : g 因子、 S_i : スピン角運動量、 μ_B : ボーア磁子) は常磁性 $S = 1/2$ スピンに対応しており、図 1 に示した低スピン状態で説明できる。 μ_{eff} は温度上昇とともに徐々に増加するが、約 20°C 以上で増加量が大きくなり、約 40°C で温度微分 $d\mu_{\text{eff}}/dT$ は極大値をもち (図 5b, c)、図 1 に示した高スピン状態 (常磁性 $S = 1/2, 1/2, 3/2$) から予想される値 (スピンオンリー値: $4.58 \mu_B$) に近づく。観測された磁気挙動は光吸収スペクトルの温度依存性とよく一致しており、40°C 付近の液体状態で VT 平衡が起きていると結論できる。降温過程では VT 平衡による磁気モーメント変化は観測されず、室温では昇温過程での値よりも約 $0.2 \mu_B$ 高い。

なお、イオン伝導度 (図 5a) は測定温度範囲 (27-77°C) 内でアレニウスの挙動 ($\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T)$; E_a : 活性化エネルギー、 k_B : ボルツマン定数、 T : 絶対温度) を示し、40°C 近傍で顕著な異常は見られないことから、VT 挙動がイオン拡散に与える影響は非常に小さいことが分かる。

本物質は、磁気モーメント変化は顕著ではないものの、外的刺激 (温度) によって磁性が変化する初めてのイオン液体であり、現在、陽イオン種や配位子種と VT 挙動の相関関係について検討中である。

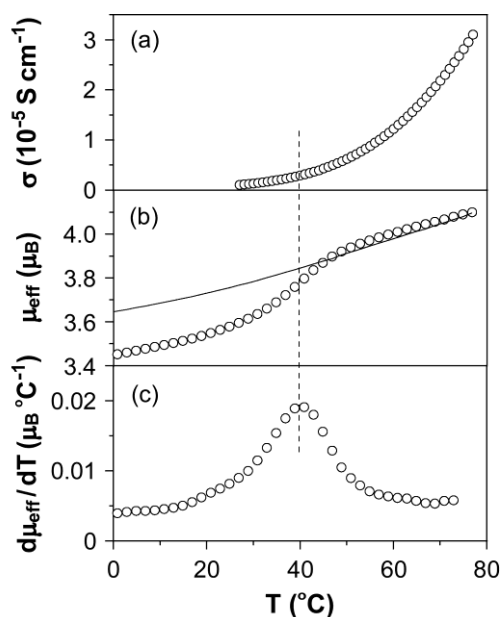


図 5 (a) イオン伝導度 (σ)、(b) 有効磁気モーメント (μ_{eff}) (白丸: 昇温過程、実線: 降温過程)、(c) μ_{eff} の温度微分 ($d\mu_{\text{eff}}/dT$) の温度変化。点線は VT 平衡温度

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 13 件)

- ① Y. Yoshida, G. Saito, Design of Functional Ionic Liquids using Magneto- and Luminescent-Active Anions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 12 巻, 2010, 1675-1684
- ② N. Iguchi, A. Datta, K. Yoshikawa, Y. Yoshida, G. Saito, A Non-Equilibrium Quasistationary State in an Ionic Liquid Caused by a Focused Laser, *Chemical Physics Letters*, 査読有, 485 巻, 2010, 110-113

- ③ G. Saito, Y. Yoshida, H. Murofushi, N. Iwasawa, T. Hiramatsu, A. Otsuka, H. Yamochi, K. Isa, E. Mineo, M. Konno, T. Mori, K. Imaeda, H. Inokuchi, Preparation, Structures, and Physical Properties of Tetrakis(alkylthio)-tetraselenafulvalene ($\text{TTC}_n\text{-TSeF}$, $n = 1-15$), *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 査読有, 83 巻, 2010, 335-344
 - ④ Y. Yoshida, M. Kondo, G. Saito, Ionic Liquids Formed with 1,1,3,3-Tetracyanoallyl Anions: Substituent Effects of Anions on Liquid Properties, *Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 113 巻, 2009, 8960-8966
 - ⑤ Y. Yoshida, H. Tanaka, G. Saito, L. Ouahab, H. Yoshida, N. Sato, Valence-Tautomeric Ionic Liquid Composed of Cobalt Bis(dioxolene) Complex Dianion, *Inorganic Chemistry*, 査読有, 48 巻, 2009, 9989-9991
 - ⑥ K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata, Room-Temperature Synthesis of Manganese Oxide Monosheets, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, 130 巻, 2008, 15938-15943
 - ⑦ C. Larriba, Y. Yoshida, J. Fernandez de la Mora, Correlation between Surface Tension and Void Fraction in Ionic Liquids, *Journal of Physical Chemistry B*, 査読有, 112 巻, 2008, 12401-12407
- 他 6 件

[学会発表] (計 1 件)

- ① 吉田幸大、有機陰イオンを用いた機能性イオン液体の開発、科研費特定領域研究「イオン液体の科学」A01 班班会議、2008 年 10 月 31 日、千葉

[図書] (計 1 件)

- ① 吉田幸大、ケイ・ディー・ネオブック、分子エレクトロニクスの話、2008 年、pp. 53-64

6. 研究組織

(1) 研究代表者

吉田 幸大 (YOSHIDA YUKIHIRO)
名城大学・総合研究所・助教
研究者番号: 10378870

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し