

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：12605

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750013

研究課題名(和文)プロトン性イオン液体の気相構造と蒸発機構

研究課題名(英文)Vaporization mechanism and ion-pair structure of protic ionic liquids

研究代表者

赤井 伸行(Akai, Nobuyuki)

東京農工大学・(連合)農学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50452008

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：新規材料として期待が高まりつつあるイオン液体の物性を理解するために、低温希ガスマトリックス単離赤外分光法と高精度量子化学計算を用いて、イオン液体の蒸発機構と蒸発時の構造研究を行った。特に、本研究では酸と塩基を当モル混合することで簡単に合成できるプロトン性イオン液体について詳細な研究を行った。これまでの研究ではプロトン性イオン液体は蒸発時にプロトンがアニオンからカチオンへ移動して酸と塩基として蒸発すると考えられていたが、本研究では強酸-強塩基の組み合わせからなるイオン液体においてはアニオン-カチオン対を形成したまま蒸発することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to understand the nature of room temperature ionic liquids which are expected to become noble materials, vaporization mechanism and structures of some room temperature ionic liquids were investigated by low-temperature matrix-isolation infrared spectroscopy as an experimental method with aids of high level quantum chemical calculations. Especially, we focused on protic ionic liquids simply made by a mixing of one acid and one base. Although it had been usually considered that the parent acid and base are released in the gas phase from protic ionic liquid by proton transfer from anion to cation, another vaporization mechanism that anion-cation pair directly evaporates from the protic ionic liquid composed of strong acid and strong base were found in this study.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：イオン液体 蒸発メカニズム 赤外分光法 量子化学計算

1. 研究開始当初の背景

近年、新規材料や溶媒としてイオン液体が注目されている。イオン液体は従来の水や有機溶媒とは全く異なる物性を数多く示すことから、多様な研究が行われてきた。例えば、過去にはすべてのイオン液体は不揮発性と考えられていたが、2006年以降、揮発するイオン液体が報告されつつあり、イオン液体の蒸発機構が議論されるようになった。代表的なイオン液体である EmimTf₂N などアニオンとカチオン間でプロトンの移動しない非プロトン性イオン液体に関しては、早い時期から質量分析法や振動分光法を用いた研究が成され、アニオンとカチオンが対となった全体として電気的に中性のイオン対として蒸発することが明らかにされた。しかし、プロトンがアニオン・カチオン間で移動可能なプロトン性イオン液体に関しては、プロトンがアニオンからカチオンに移動してできる酸と塩基になり蒸発すると考えられてきたが、実験例は多くなく、実際に溶媒としてイオン液体の利用を考える上でもイオン液体の蒸発機構解明が期待されている。

2. 研究の目的

研究代表者はイオン液体の基本的物性理解という面から、これまで代表的な非プロトン性イオン液体の蒸発機構を研究しており、アニオン・カチオン対での蒸発および蒸発時のイオン対構造を明らかにしてきた。本研究ではプロトン性イオン液体にまで研究対象を拡張した蒸発機構の解明を目的とした。プロトン性イオン液体では、アニオン、カチオンだけではなく、アニオンからカチオンへプロトンの移動した酸および塩基が存在するため、系としては複雑になるが、より溶媒利用への応用が期待できる。特に本研究では、蒸発する分子種と温度、プロトン性イオン液体を形成する酸・塩基の組合せ、蒸発時の分子構造に着目した蒸発機構の検討を行った。

3. 研究の方法

幅広い性質プロトン性イオン液体を検討するために、酸解離定数 pKa に大きな違いのある強酸、弱酸、強塩基、弱塩基をできるかぎり用意し、酸と塩基を等モル混合することでプロトン性イオン液体を合成した。

合成したイオン液体を真空チャンバー中に設置した加熱ステージに保持して、不活性ガスを流しながら、徐々に昇温することで蒸発種を液相から蒸発・分離した。蒸発した分子種を不活性ガスとともに極低温(数 K)に冷却した結晶基板上に蒸着して、マトリックス単離試料とした。このマトリックス単離試料の赤外吸収分光測定によってスペクトルデータを収集し、蒸発種の分子種同定・構造解析を行った。解析には可能な限り高精度の密度汎関数理論など量子化学計算を合わせて利用した。

4. 研究成果

従来の研究から、プロトン性イオン液体を構成する酸と塩基の酸解離定数 pKa の差が大きいほど、酸・塩基よりもアニオン・カチオン対のほうが安定であることが示唆されていたため、本研究でも pKa 差 (ionicity) に注目して複数のプロトン性イオン液体を合成した。酸としては非常に強い強酸である trifluoromethylsulfoate (HOTf) と bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (HTf₂N)、弱酸である酢酸 (HAcO) を用い、塩基としては強塩基である 1,1,3,3-tetramethyl-guanidine (TMG)、中程度の塩基であるトリエチルアミン (TEA)、弱塩基であるメチルイミダゾール (MIM) を用いた。以降、酸、塩基は各略称で表記し、HAcO と TEA からできるイオン液体は [AcO][H-TEA] のようにプロトン移動したイオン対の形式で表記する。

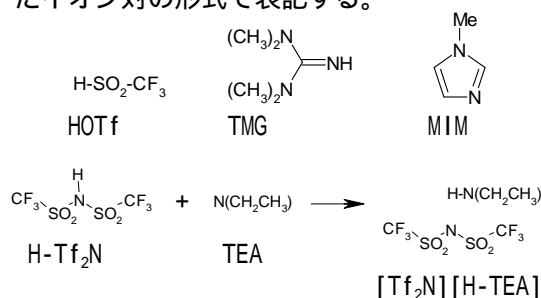


図1 酸、塩基、イオン液体の表記例

通常イオン液体は常温常圧では蒸気圧はゼロであるが、酢酸を用いたイオン液体 [AcO][H-MIM], [AcO][H-TEA], [AcO][H-TMG] は常温常圧下で HAcO と各塩基として蒸発することが確認できた。この結果は質量分析を用いた既報(Bergら 2010年)と同じ結論であり、実験方法の正確性を保証することができた。

[OTf][H-MIM] と [OTf][H-TMG] は室温で固体となりイオン液体とならないか、加熱によって蒸発前に分解することがわかった。また、[Tf₂N][H-MIM] では HAcO と同様に、酸と塩基すなわち HTf₂N と MIM が蒸発分子種として確認された。

その一方で、pKa 値の差が大きい [OTf][H-TEA], [Tf₂N][H-TEA], [Tf₂N][H-TMG] では加熱してもそれぞれを構成する酸あるいは塩基の蒸発は確認できなかった。図2に [Tf₂N][H-TMG] の赤外吸収スペクトルを示す。

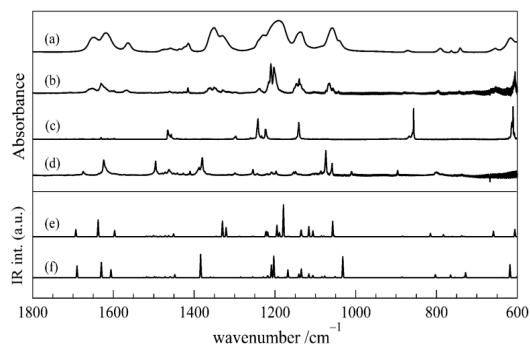


図2 [Tf₂N][H-TMG] の赤外吸収スペクトル

図 2(a)は常温常圧条件で測定した液体状態 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ の赤外吸収スペクトルである。 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ が加熱によってアニオンからカチオンへプロトンが移動した酸である HTf_2N と塩基である TMG として蒸発する場合、得られるマトリックス単離スペクトル(b)は(c)の HTf_2N と(d)の TMG の重ね合わせになると考えられるが、(b)のスペクトルには(c)、(d)の代表的なピークは現れていない。その一方で、(a)のスペクトルと(b)のスペクトルが類似していることから、 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ は液相で安定であるアニオン $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ とカチオン $[\text{H-TMG}]^+$ のまま蒸発していることがわかった。また、マトリックス単離された試料のスペクトル線幅は非常に細くなることが知られているが、(b)のスペクトル線幅は(c)(d)のスペクトル線幅に比べて明らかに広い。これは(b)の試料がマトリックス中で静電相互作用や水素結合などの強い相互作用を受けていることを意味している。すなわち、蒸発したアニオンとカチオンが相互作用したイオン対の状態でもマトリックス単離されていることが示唆される。これは非プロトン性イオン液体と同様の蒸発機構であると考えられる。

蒸発機構をより明確にするために量子化学計算を用いて蒸発したイオン対の構造決定を行った。図3には密度汎関数理論の B3LYP/6-311++G(3df,3pd) レベルで最適化された安定構造を示した。

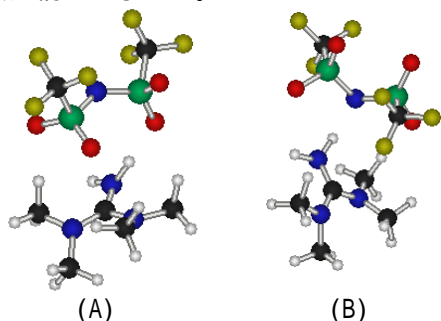


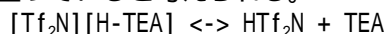
図3 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ の安定構造

量子化学計算の結果、図3の(A)が(B)よりも約 11 kJ mol^{-1} 安定構造であった。(A)はアニオン SO_2 の酸素とカチオン H_2N 基の水素間で水素結合を形成している一方で、(B)はアニオン N とカチオン H_2N 基間で水素結合を形成している。この構造の違いは赤外吸収スペクトルに現れることが予想され、実際にシミュレーションでは2つの構造でスペクトルに違いが生じることが明確となった。構造(A)と(B)のシミュレーションスペクトルを図2(e)と(f)に示した。実測のスペクトル図2(b)は(e)のみでほぼ完全に再現できるために、 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ は(A)構造を形成して蒸発することが明らかとなった。一般的な分子では気体状態ではボルツマン則に乗っ取った異性体分布になるが、イオン液体ではイオン対異性体間の活性化障壁画高いために、蒸発時の異性体構造が保持されると考えられる。

このイオン対異性体に関する結果は、非プロトン性イオン液体での考察と一致している。 $[\text{OTf}][\text{H-TEA}]$ と $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TEA}]$ の実験においても、マトリックス単離された試料は常温常圧液体のスペクトル形状に類似しており、シミュレーションでの再現性も高かったことから、アニオン-カチオンによるイオン対構造を保持したまま蒸発することがわかった。

プロトン性イオン液体はアニオン-カチオン間でプロトンが移動するため、単離されたイオン対構造から、蒸発時の液体中の分子挙動が推測できる。構造(B)のアニオン-カチオン位置関係は水素結合を通してプロトンが移動すれば即座に酸 HTf_2N と塩基 TMG が生成するが、マトリックス単離された試料には構造(B)、 HTf_2N 、 TMG はいずれも現れていない。これは、酸と塩基として蒸発しプロトン移動によって気相でイオン対を形成する機構を否定するものである。

液相でのイオンと中性分子の平衡状態を示すと考えられるデータも $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TEA}]$ の実験結果から得られた。蒸発温度 388 K ではイオン対のみが蒸発し、蒸発温度が 433 K になるとイオン対に加えて酸 HTf_2N と塩基 TEA の蒸発が観測された。この結果から蒸発モデルを考えてみると、液体中では以下の平衡が成り立っていると考えられる。



$[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TMG}]$ のように pKa 差が大きいイオン液体では平衡はほとんどが左側に偏っており、加熱しても右の酸・塩基は生じない。そのため、 pKa 差の大きいイオン液体は非プロトン性イオン液体同様の蒸発機構によって全体として電気的中性イオン対が蒸発したと考えられる。 $[\text{AcO}][\text{H-TEA}]$ など pKa 差が小さい場合には常温あるいは加熱によって右側の酸・塩基が容易に生成すると考えられるために、イオン対での蒸発が見られない。 $[\text{Tf}_2\text{N}][\text{H-TEA}]$ の場合は 388 K の蒸発開始時には平衡は左だけでイオン対しか蒸発しないが、温度が上がるにつれ右側の酸・塩基が生じるようになる。そのため、より高温である 433 K ではイオン対に加えて、酸と塩基も蒸発したと考えられる。本研究で扱ったイオン液体の pKa 差の範囲は $2.6 \sim 23.6$ であり、 pKa 差が 17 付近でイオン対蒸発が優先されることがわかった。 pKa 差と蒸発種の関係性を定量的に明らかにするためには、更なる酸-塩基を組み合わせた実験が必要である。

以上のように、本題目ではプロトン性イオン液体の蒸発機構をマトリックス単離赤外分光法と量子化学計算を用いて研究した。その結果、 pKa 差が大きい酸と塩基からなるイオン液体はイオン対として蒸発し、 pKa 差が小さいイオン液体ではプロトンがアニオンからカチオンへ移動した酸と塩基として蒸発することが明らかになった。本成果は、今後、溶液ダイナミクスおよび気液平衡論への波及が期待され、分子動力学や MD シミュレーションによる実験の再現への展開が予想

される。また、溶媒としてイオン液体のデザインする可能性をあらわにするべく、現在は単一イオン液体だけではなく、複数のイオン液体の混合液体からの蒸発機構の解明を進めている。

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. Horikawa, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, "Vaporization of Protic Ionic Liquids Studied by Matrix-Isolation FTIR Spectroscopy" 査読有 J. Phys. Chem. A, 118, 3280-3287 (2014).

dx.doi.org/10.1021/jp501784w

T. Yoshida, T. Monji, D. Kawamori, N. Akai, K. Shibuya, A. Kawai "Solvent-dependent Photoisomerization Quantum Yield of 2-Phenylazo-1-alkyl-3-methylimidazolium Cations in Ionic Liquids under $S_1(n, \pi^*)$ Excitation". 査読有 Chem. Lett. 42, 1490-1492 (2013).

doi: 10.1246/cl.130723

Y. Miyake, N. Akai, K. Shibuya, A. Kawai "Solute Size-dependent Rotational Diffusion of Nitroxide Radicals in Ionic Liquids as Studied by EPR Spectroscopy", 査読有, Chem. Lett. 42, 1429-1431 (2013).

doi: 10.1246/cl.130682

[学会発表](計 3件)

堀川真美, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦 「加熱気化したプロトン性イオン液体の赤外分光」, (分子科学討論会 2012, 東京大学, 2012年9月18-21日)

小倉隆宏, 河森大樹, 赤井伸行, 河合明雄, 渋谷一彦 「イオン液体の固液界面近傍における励起状態ダイナミクス」(分子科学討論会 2012, 東京大学, 2012年9月18-21日)

吉田剛・河森大樹・浅香亨・赤井伸行・河合明雄・渋谷一彦 「フェニルアゾ基を有するイオン液体のフォトクロミック反応」(光化学討論会 2012, 東京工業大学, 2012年9月12-14日)

[その他]

ホームページ等

<http://www.tuat.ac.jp/~akain/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

赤井 伸行 (AKAI, Nobuyuki)

東京農工大学・大学院農学研究院・准教授
研究者番号: 50452008