

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05038

研究課題名(和文) イオン液体-分子性液体混合溶媒のUCST型及びLCST型相分離の分子論的解明

研究課題名(英文) Studies on Phase Separation of Ionic Liquid-Molecular Liquid Mixtures with UCST and LCST on the Molecular Scale

研究代表者

高椋 利幸 (Takamuku, Toshiyuki)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：70291838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：電解質でありながら室温で液体状態をとるイオン液体と1,4-ジオキサンやホルムアミドなど分子性液体からなる混合溶液を対象とし、両液体の混合状態や温度変化による相分離を赤外分光法、核磁気共鳴(NMR)法、小角中性子散乱(SANS)法を用いて研究した。また、分子動力学(MD)シミュレーションにより実験結果を理論的に裏付けた。イミダゾリウム系イオン液体は上部臨界溶液温度(UCST)を示す相分離を起こし、ホスホニウム系イオン液体では下部臨界溶液温度(LCST)を示す相分離が起こることを明らかにした。有機溶媒の種類やイオン液体アルキル鎖長により相分離温度が変化する理由を分子レベルで解明することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は低揮発性から環境にやさしい抽出溶媒として注目されており、イオン液体-分子性液体混合溶液の温度変化に伴う相分離を応用した均一液-液抽出法が研究されている。相分離後の上相と下相は、それぞれ、二つの分子性液体とイオン液体ではなく、少量のイオン液体または分子性液体が混合した分子性液体リッチ相とイオン液体リッチ相である。したがって、この相分離現象を応用すれば目的物質をその極性に応じて上相や下相に抽出することが期待できる。しかし、上相や下相の組成及び溶媒物性といった基礎的データはない。本研究の目的は、相分離メカニズムを分子論的に解明し、イオン液体の抽出溶媒としての応用を拡大することにある。

研究成果の概要(英文)：Despite electrolytes, ionic liquids (ILs) are in the liquid state under ambient conditions. We have clarified the mixing states of ILs with molecular liquids (MLs), such as 1,4-dioxane and formamide, and phase separation of their mixtures using IR spectroscopy, NMR and small-angle neutron scattering (SANS) techniques. Moreover, molecular dynamics (MD) simulations have been conducted on the IL-ML mixtures to compare with the experimental results obtained from the above methods. Imidazolium-based ILs often lead phase separation with an upper critical solution temperature (UCST), while phosphonium-based ILs make that with a lower critical solution temperature (LCST). We succeeded in clarifying the mechanisms of phase separation of IL-ML mixtures, which depend on the kinds of MLs and the alkyl chain length of ILs, from both experimental and theoretical results on the molecular scale.

研究分野：溶液化学

キーワード：イオン液体 相分離 上部臨界溶液温度 下部臨界溶液温度 アルキル鎖長依存性 小角中性子散乱法 溶媒クラスター 均一液-液抽出法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

イオン液体(Fig. 1 など)は 100 °C 以下で液体状態をとる電解質であり、極めて低い揮発性、難燃性、電気伝導性など、従来の有機溶媒にはない性質を持つ。このため、有機合成や二次電池の溶媒として期待され、活発な応用研究が行われている。また、電解質でありながらイオン液体と混合する分子性液体(水や各種有機溶媒)は多い。たとえば、イオン液体は極性のあるアルコールばかりでなく、非極性のベンゼンとも混合する。その反面、イオン液体-分子性液体混合溶液は温度低下や上昇により相分離する系もある[1-3]。相分離温度は室温 298 K よりも少し高いか、少し低い場合が多い。イオン液体アルキル鎖長 n によって相溶領域が異なることも興味深く (Fig. 2)、アルキル鎖長による相分離温度の選択が可能である。相分離後の上相と下相は、それぞれ、ニートな分子性液体とイオン液体ではなく、少量のイオン液体または分子性液体が混合した分子性液体リッチ相とイオン液体リッチ相である。したがって、各相の極性は組成によって異なる。

この相分離現象を応用すれば目的物質をその極性に依じて上相や下相に抽出できると考えた。特に、室温付近で相分離することから、ダメージの少ないタンパク質分離法として期待できる。しかし、実際に相分離を物質分離に応用するための上相や下相の組成及び溶媒物性といった基礎的データはない。特に、なぜ相分離が起こるのか?なぜアルキル鎖長依存性が発現するのか?という疑問をイオンと分子性液体との相互作用の温度依存性や溶媒クラスター発達の直接観測から解明した研究はほとんどない。

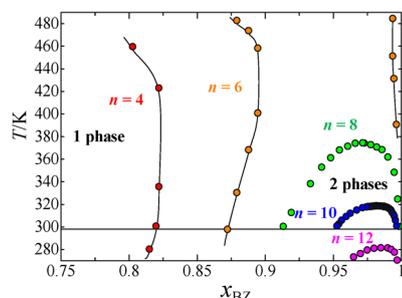
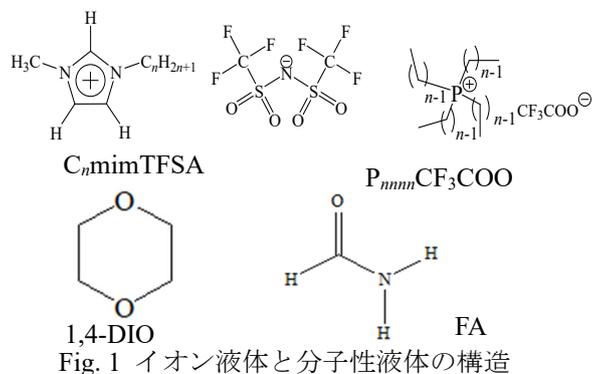


Fig. 2 C_n mimTFSA-ベンゼン系相図[1]

2. 研究の目的

本研究では、上部臨界溶液温度(UCST)または下部臨界溶液温度(LCST)を持つ種々のイオン液体-分子性液体混合溶媒の相分離メカニズムを分子レベルで解明することを目的とする。これまで、温度低下によりイミダゾリウム系イオン液体(Fig. 1)と脂肪族アルコールやベンゼンとの混合溶媒が UCST 型相分離を起こすことが見いだされ、相図が報告されている。また、ホスホニウム系イオン液体(Fig. 1)と水との混合溶媒は温度上昇による LCST 型相分離を起こす[3]。分子レベルでは未解明な部分が多いイオン液体-分子性液体混合溶媒の温度変化による相分離のメカニズムを明らかにする。

3. 研究の方法

イオン液体としてイミダゾリウム系イオン液体 C_n mimTFSA (アルキル鎖長 $n=2-12$) とテトラブチルホスホニウム系イオン液体 $P_{4444}CF_3COO$ を用いた。また、分子性液体は、前者ではシクロエーテルであるテトラヒドロフラン(THF)、1,4-ジオキサン(1,4-DIO)(Fig. 1)、1,3-ジオキサン(1,3-DIO)及びホルムアミド(FA)(Fig. 1)を、後者では水を研究対象とした。

- (1) C_n mimTFSA と $P_{4444}CF_3COO$ を合成し、種々の分子性液体モル分率 x_{ML} で分子性液体と混合した。
- (2) それぞれの混合溶液に対し、アルミブロック恒温槽を用いて温度制御しながら混合状態を観測した。モル分率と温度による相溶領域(一相領域)と非相溶領域(二相領域)の境界を相図として表した。
- (3) モル分率や温度変化に伴うイミダゾリウム環や分子性液体分子の赤外(IR)スペクトルを測定した。
- (4) 相図に基づいて温度変化をさせながら相分離前の各種イオン液体-分子性液体混合溶液に対して 1H , ^{13}C , ^{19}F NMR 測定を行い、モル分率や温度による液体分子の電子密度変化を観測した。
- (5) イオン液体-分子性液体混合溶液に対して、大強度陽子加速器施設 J-PARC MLF (茨城県東海村) に設置の TAIKAN 分光器を用いた小角中性子散乱(SANS)測定を行った。測定温度は、相図に基づいて設定し、相分離温度までとした。測定された SANS プロファイルに対して、

Ornstein-Zernike の式によるフィッティングを行い[4]、クラスターサイズを示す相関長 ξ と散乱ベクトル $q=0$ における散乱強度 I_0 を決定した。

- (6) ξ と I_0 の温度変化をプロットして、相分離メカニズムを3D-Ising または平均場(mean field)にクラス分けした[5]。
- (7) (3)及び(4)によるイオン液体陽イオン、陰イオン、分子性液体分子のミクロスコピックな相互作用と(5)(6)によるメゾスコピックなクラスター発達の情報から相分離のメカニズムを考察した。

4. 研究成果

(1) C₄mimTFSA-シクロエーテル混合溶液 [6]

ブチル基を有するイミダゾリウム系イオン液体 C₄mimTFSA と 3 つのシクロエーテル、THF, 1,4-DIO, 1,3-DIO との混合状態を SANS, IR, NMR 及び MD 法で観測した。これらのシクロエーテルは、O 原子の電子供与性としてドナー数 $D_N = 20.0, 11.8, 14.8$ を示す。THF がやや高い電子供与性を持つが大きな相違はない。一方、双極子モーメントは分子の対称性が低い順番に高く、THF $5.84 \times 10^{-30} > 1,3\text{-DIO } 4.87 \times 10^{-30} > 1,4\text{-DIO } 1.50 \times 10^{-30} \text{ C m}$ である。

298 K において THF と 1,3-DIO は C₄mimTFSA と全シクロエーテルモル分率 x_{ML} 範囲で混合した。一方、1,4-DIO 系は $x_{ML} > \sim 0.903$ で非相溶領域が見られた。重水素化物が入手可能な THF と 1,4-DIO 系に対して測定した SANS プロファイルから見積もった相関長 ξ をモル分率 x_{ML} に対してプロットした(Fig. 3)。1,4-DIO 系では非相溶モル分率に向かって不均一混合性が高くなることわかる。興味深いことに全モル分率で相溶する THF 系でも相関長 ξ は不均一な混合を示している。重水素化物が入手できない 1,3-DIO 系では SANS 測定を実施できていないが、混合の不均一性は、1,4-DIO > 1,3-DIO > THF の順番に大きいと考えられる。IR や NMR, MD 法の結果からシクロエーテルと C₄mim⁺との相互作用の弱さが不均一混合性に寄与していると考えられた。すなわち、THF が最もイミダゾリウム環 H 原子に水素結合しやすく、1,4-DIO の水素結合が最も弱い。このことには、シクロエーテル O 原子の電子供与性ばかりではなく、シクロエーテル分子と陰イオン TFSA⁻との相互作用も寄与している。シクロエーテル分子がイミダゾリウム環と水素結合するためには、環に相互作用している TFSA⁻をシクロエーテル分子が溶媒和して解離させることが必要である。シクロエーテル分子は双極子モーメントが大きいほど TFSA⁻と双極子-双極子相互作用しやすく、1,4-DIO は TFSA⁻と最も弱く相互作用すると考えられる。したがって、1,4-DIO は C₄mimTFSA と不均一に混合しやすい。

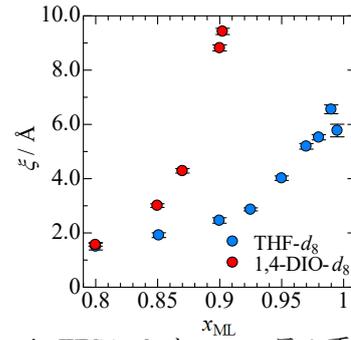


Fig. 3 C₄mimTFSA-シクロエーテル系の相関長 ξ [6]

(2) C_nmimTFSA-1,4-DIO 混合溶液

Fig. 4 に C_nmimTFSA-1,4-DIO 系($n=2-8$)の相図を示す。アルキル鎖長 $n=2, 4$ では高低 $x_{1,4\text{-DIO}}$ に相溶領域が観測されたが、UCST を見いだすことはできなかった。 $n=6, 8$ で UCST が観測された。アルキル鎖長 n の延伸とともに UCST が低下し、非相溶領域が狭くなることわかる。前項で記したように 1,4-DIO はイミダゾリウム環と強い水素結合を形成することはできない。1,4-DIO は主に C_nmim⁺のアルキル鎖との分散力で C_nmimTFSA と混合していることが、アルキル鎖長 n の延伸とともに両液体が混合しやすくなり非相溶領域が狭くなる理由であると考察した。

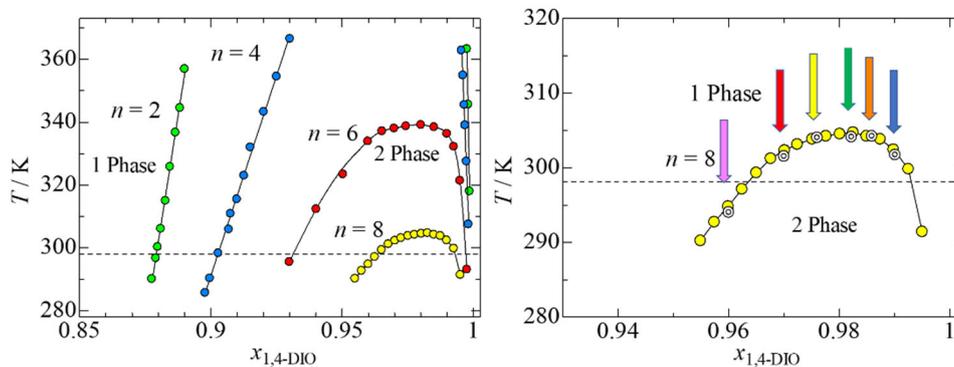


Fig.4 C_nmimTFSA-1,4-DIO 系($n=2-8$) (左図) と C₈mimTFSA-1,4-DIO 系 (右図) の相図
◎は 1,4-DIO-*d*₈ 系を示す。矢印は SANS 実験を行った組成である。

室温 298 K 近傍に UCST を持ち実験が行いやすい $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 系 (UCST = 304.8 K, $x_{1,4-DIO} = 0.983$) に対して、UCST モル分率とそれを挟んだ 5 つのモル分率で SANS 測定を行った。なお、重水素化 $1,4-DIO-d_8$ を用いた場合の UCST は 304 K, $x_{1,4-DIO-d_8} = 0.982$ (Fig. 4) であった。Fig. 5 に SANS プロファイルを示す。いずれのモル分率でも相分離温度まで温度が低下すると SANS 強度が増加し、混合溶液の不均一性が増すことがわかる。SANS プロファイルから見積もった相関長 ξ と散乱強度 I_0 から、それぞれ、臨界指数 γ 及び ν を決定し、相分離メカニズムをクラス分けした。UCST モル分率では 3D-Ising で、その他のモル分率では平均場で相分離が起こることが明らかになった。すなわち、UCST モル分率から離れると 3D-Ising から平均場へ相分離メカニズムがクロスオーバーする。

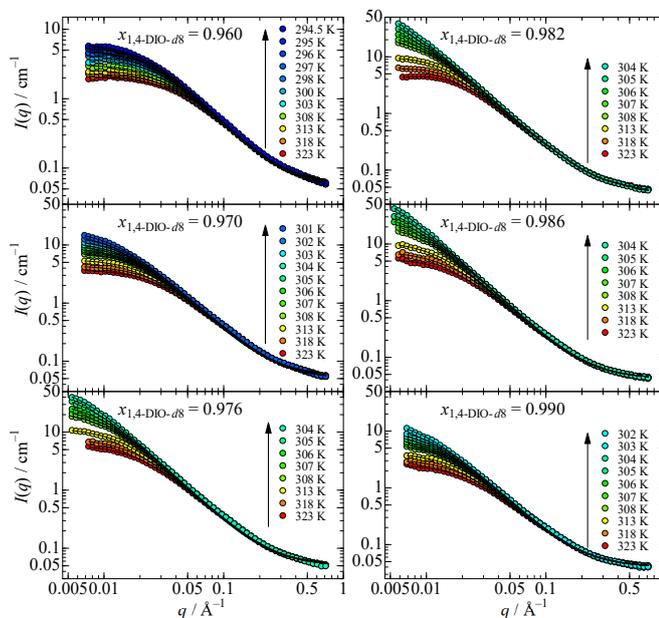


Fig. 5 $C_8mimTFSA-1,4-DIO-d_8$ 系の SANS プロファイル

一般に、3D-Ising モデルでは水素結合など近距離の相互作用が主に寄与して相分離が起こり、平均場モデルでは静電的相互作用など遠距離の相互作用が相分離を主に支配していると考えられている。 $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 系の相分離メカニズムを、IR や NMR 測定及び MD 法で得られたミクロスコピックな相互作用に関する情報に基づいて次のように考察した。

1,4-DIO 結晶に対する単結晶 X 線構造解析の結果は、1,4-DIO 分子間に C-H...O 水素結合が形成されていることを示している [7]。IR, NMR 及び MD 計算の結果は、純 1,4-DIO 液体及び $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 混合溶液中で温度低下に伴って C-H...O 水素結合が強化されることを示した。このとき、C-H 伸縮振動は高波数シフトし、C と H 原子は高磁場シフトした。通常の水素結合、たとえば水分子間 O-H...O 水素結合が、その強化とともに O-H 伸縮振動の低波数シフトと H 原子の低磁場シフトを示すこととは異なっている。したがって、1,4-DIO 分子間の C-H...O 水素結合は、Weak Hydrogen Bond (Blue-shift Hydrogen Bond) であることが示唆された。UCST モル分率における $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 系には、温度低下に伴う 1,4-DIO 間 C-H...O 水素結合の強化が最も寄与しているため 3D-Ising メカニズムで相分離が起こると考えられた。一方、 C_8mim^+ と $TFSA^-$ の間には静電的相互作用が働いており、1,4-DIO 間 C-H...O 水素結合が強化されるとともに、イオン液体の凝集が進むことも考察される。UCST 以外のモル分率では、 C_8mim^+ と $TFSA^-$ の静電的相互作用が顕著に寄与するため平均場メカニズムで相分離が起こると考えられる。言い換えれば、UCST モル分率においてのみ、C-H...O 水素結合が支配的になる。本研究では、なぜ UCST モル分率だけ特異的に C-H...O 水素結合が寄与するのか明確な結論を得ることはできなかった。現在のところ、陽・陰イオンや 1,4-DIO 分子サイズが影響して UCST モル分率が決定されると考察している。

(3) $C_nmimTFSA-FA$ 混合溶液

FA はプロトン性溶媒であり、それら自身で分子間水素結合を形成する。また、1,4-DIO 分子より FA 分子の方が強くイミダゾリウム環 H 原子と水素結合を形成することができる。Fig. 6 に $C_nmimTFSA-FA$ 系 ($n = 6-12$) の相図を示す。 $n = 6-10$ では 1,4-DIO 系と同様に UCST が観測された。 $n = 12$ でも UCST は存在すると考えられるが、測定温度範囲では見いだせなかった。興味深いことは、FA 系ではアルキル鎖長 n の延伸とともに、UCST が増加することである。これは、1,4-DIO 系 (Fig. 4) と反対の傾向である。この相違は、FA 分子がより強くイミダゾリウム環 H 原子と水素結合を形成することにある。しかし、アルキル鎖長 n が長いほど立体障害のために FA 分子はイミダゾリウム環 H 原子と水素結合しづらくなる。一方、FA 分子同士の水素結合はアルキル鎖長に依存しない。これらのことが、アルキル鎖長 n の延伸により UCST が上昇し非相溶領域が拡大する原因であると考察された。

UCST を室温 298 K 付近に持ち実験が実施しやすい $C_6mimTFSA-FA-d_2$ 系に対する SANS 測定を行った (295 K, $x_{FA-d_2} = 0.881$)。なお、FA- d_2 は FA と重水 D_2O を混合し数日間攪拌したあと、蒸留することで得た。測定した組成は UCST モル

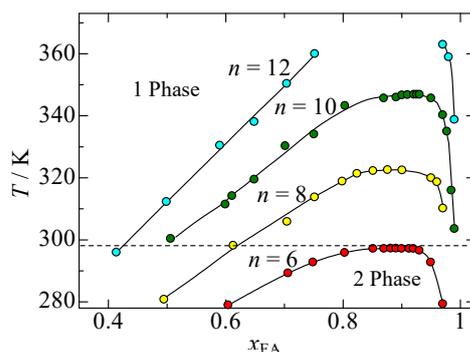


Fig. 6 $C_nmimTFSA-FA$ 系 ($n = 6-12$) 相図

分率とそれを挟んだ高低モル分率の3つであり、相分離温度まで SANS 実験を実施した。SANS プロファイルから見積もった相関長 ξ と散乱強度 I_0 の温度依存性から、それぞれ、臨界指数 γ 及び ν を決定したところ、 $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 系と同じく、UCST モル分率では 3D-Ising で、その両脇のモル分率では平均場メカニズムで相分離が起こることが明らかになった。FA 系の相分離メカニズムのクロスオーバーにも、FA 分子間の水素結合と C_6mim^+ と $TFSA^-$ との静電的相互作用のバランスが寄与していると考察された。

(4) $P_{4444}CF_3COO$ -水混合溶液

$P_{4444}CF_3COO-H_2O$ 系の相図(Fig. 7)は、この系が LCST を伴う相分離を起こすことを示す[3]。温度が上昇すると CF_3COO^- と水分子間の水素結合が弱化され相分離すると考えられる。 $P_{4444}CF_3COO-D_2O$ 系の LCST は、300 K, $x_{D2O} = 0.975$ であった。 $P_{4444}CF_3COO-D_2O$ 系に対して行った SANS 測定は、UCST 型相分離を起こす $C_8mimTFSA-1,4-DIO$ 及び $C_6mimTFSA-FA$ 系と同様に LCST モル分率では 3D-Ising、その他のモル分率では平均場メカニズムで相分離が起こることを示した。水分子間水素結合と P_{4444}^+ と CF_3COO^- との静電的相互作用のバランスによりクロスオーバーが起こると考察された。

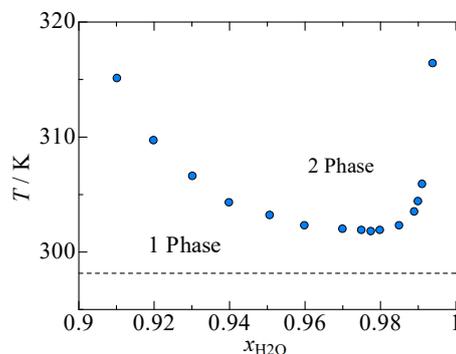


Fig. 7 $P_{4444}CF_3COO-H_2O$ 系の相図

(5) アセトニトリル-水混合溶液

上記(2)-(4)で説明したイオン液体-分子性液体混合溶液については、UCST または LCST モル分率では 3D-Ising メカニズムで、その高低モル分率では平均場メカニズムで相分離が起こる。この相分離メカニズムのクロスオーバーには分子性液体分子同士またはイオン液体陰イオンと分子性液体との水素結合及び陽イオンと陰イオン間の静電的相互作用のバランスが寄与していると考えられた。そこで、電荷を持った陽・陰イオンからなるイオン液体ほど静電的相互作用が強くないアセトニトリル(CH_3CN)-水混合溶液の UCST 型相分離について、そのメカニズムを明らかにするためアセトニトリル- D_2O 混合溶液に対して SANS 実験を行った。この系の UCST は 278 K, $x_{D2O} = 0.638$ である。その結果は、イオン液体混合溶液とは異なり、UCST モル分率及びその他のモル分率のいずれも 3D-Ising メカニズムで相分離が起こることを示唆した。すなわち、SANS 実験を行ったすべてのモル分率で温度低下に伴う水分子間の水素結合強化が最も顕著に相分離に寄与していることがわかった。これはアセトニトリル-水混合溶液ではイオン液体系ほど静電的相互作用が強くないためである。すなわち、イオン液体系での相分離には水素結合と静電的相互作用のバランスが寄与しているという考察を裏付ける結果であった。

5. 今後の研究展開

本研究では、イオン液体-分子性液体混合溶液の相分離についてメカニズムのクロスオーバーを見だし、水素結合と静電的相互作用のバランスがその一因であることを考察した。しかし、なぜ UCST や LCST モル分率で相分離メカニズムが変化するのかという原因を解明するまでには至っていない。この課題については、さらなる実験に加えて、それを裏付ける理論的手法を適用して明らかにしていく必要がある。

一方、イオン液体-分子性液体混合溶液の相分離を利用した均一液-液抽出法を遷移金属イオン、貴金属イオンならびにタンパク質など生体関連物質に適用する研究は、本研究の期間では十分行うことができなかった。これは新たな課題として今後取り組む予定である。

参考文献

- [1] V. R. Vale, S. Will, W. Schröer, B. Rathke, *ChemPhysChem*, **13**, 1860-1867 (2012).
- [2] J. Łachwa, J. Szydłowski, A. Makowska, K. R. Seddon, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedesa, L. P. N. Rebelo, *Green Chem.*, **8**, 262-267 (2006).
- [3] K. Fukumoto, H. Ohno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1852-1855 (2007).
- [4] H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [5] M. A. Anisimov, *Critical Phenomena in Liquids and Liquid Crystals*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1991.
- [6] M. Kawano, K. Sadakane, H. Iwase, M. Matsugami, B. A. Marekha, A. Idrissi, T. Takamuku, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 5332-5346 (2020).
- [7] J. Buschmann, E. Müller and P. Luger, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, **42**, 1274-1274 (1986).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件 / うち国際共著 5件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 To Takahiro, Sakamoto Yusuke, Sadakane Koichiro, Matsugami Masaru, Takamuku Toshiyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Aggregation of the Dipeptide Leu-Gly in Alcohol-Water Binary Solvents Elucidated from the Solvation Structure for Each Moiety	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 240 ~ 252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c08809	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 -
1. 著者名 Koverga Volodymyr, Maity Nishith, Miannay Francois Alexandre, Kalugin Oleg N., Juhasz Akos, Swiatek Adam, Polok Kamil, Takamuku Toshiyuki, Jedlovszky Pal, Idrissi Abdenacer	4. 巻 124
2. 論文標題 Voronoi Polyhedra as a Tool for the Characterization of Inhomogeneous Distribution in 1-Butyl-3-methylimidazolium Cation-Based Ionic Liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 10419 ~ 10434
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c07398	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 該当する
1. 著者名 Ando Masatoshi, Kawano Masahiro, Tashiro Atsuya, Takamuku Toshiyuki, Shiota Hideaki	4. 巻 124
2. 論文標題 Low-Frequency Spectra of 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Mixtures with Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide: A Combined Study of Femtosecond Raman-Induced Kerr Effect Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 7857 ~ 7871
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c04870	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 -
1. 著者名 Takamuku Toshiyuki, Yamamoto Misaki, To Takahiro, Matsugami Masaru	4. 巻 124
2. 論文標題 Solvation Structures of Tetraethylammonium Bromide and Tetrafluoroborate in Aqueous Binary Solvents with Ethanol, Trifluoroethanol, and Acetonitrile	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 5009 ~ 5020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c02586	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 -

1. 著者名 Kawano Masahiro, Sadakane Koichiro, Iwase Hiroki, Matsugami Masaru, Marekha Bogdan A., Idrissi Abdenacer, Takamuku Toshiyuki	4. 巻 22
2. 論文標題 Mixing States of Imidazolium-based Ionic Liquid, [C4mim][TFSI], with Cycloethers Studied by SANS, IR, and NMR Experiments and MD Simulations	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5332 ~ 5346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cp05258e	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 該当する

1. 著者名 Watanabe Hikari, Umecky Tatsuya, Arai Nana, Nazet Andreas, Takamuku Toshiyuki, Harris Kenneth R., Kameda Yasuo, Buchner Richard, Umebayashi Yasuhiro	4. 巻 123
2. 論文標題 Possible Proton Conduction Mechanism in Pseudo-Protic Ionic Liquids: A Concept of Specific Proton Conduction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6244 ~ 6252
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03185	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 該当する

1. 著者名 Koverga Volodymyr A., Smortsova Yevheniia, Miannay Francois Alexandre, Kalugin Oleg N., Takamuku Toshiyuki, Jedlovsky Pal, Marekha Bogdan, Cordeiro M. Natalia D. S., Idrissi Abdenacer	4. 巻 123
2. 論文標題 Distance Angle Descriptors of the Interionic and Ion-Solvent Interactions in Imidazolium-Based Ionic Liquid Mixtures with Aprotic Solvents: A Molecular Dynamics Simulation Study	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6065 ~ 6075
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b03838	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 該当する

1. 著者名 To Takahiro, Mizusaki Hiroaki, Murai Asami, Matsugami Masaru, Takamuku Toshiyuki	4. 巻 290
2. 論文標題 Conformational Change of L-Phenylalanine in Fluorinated Alcohol-Water Mixed Solvents Studied by IR, NMR, and MD Simulations	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 111192 ~ 111192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2019.111192	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 -

1. 著者名 Takamuku Toshiyuki , Sakurai Hiroyuki , Ogawa Akira , Tashiro Atsuya , Kawano Masahiro , Kawazu Yutaro , Sadakane Koichiro , Iwase Hiroki , Ozutsumi Kazuhiko	4. 巻 21
2. 論文標題 Effects of the Long Octyl Chain on Complex Formation of Nickel(II) with Dimethyl Sulfoxide, Methanol, and Acetonitrile in Ionic Liquid of [C8mim][TfSA]	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 3154 ~ 3163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp06345a	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 -

1. 著者名 Umecky Tatsuya , Abe Mitsutoshi , Takamuku Toshiyuki , Makino Takashi , Kanakubo Mitsuhiro	4. 巻 31
2. 論文標題 CO2 Absorption Features of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids with 2,4-Pentanedionate and Its Fluorine Derivatives	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. CO2 Util.	6. 最初と最後の頁 75 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcou.2019.02.020	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 -

1. 著者名 Takamuku Toshiyuki , Tokuda Takumi , Uchida Takahiro , Sonoda Kazuya , Marekha Bogdan A. , Idrissi Abdenacer , Takahashi Osamu , Horikawa Yuka , Matsumura Junya , Tokushima Takashi , Sakurai Hiroyuki , Kawano Masahiro , Sadakane Koichiro , Iwase Hiroki	4. 巻 20
2. 論文標題 Hydrogen Bonds of the Imidazolium-ring of Ionic Liquids with DMSO Studied by NMR, Soft X-ray Spectroscopy, and SANS	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 12858 ~ 12869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8cp00963e	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 該当する

〔学会発表〕 計45件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 15件）

1. 発表者名 河野雅大, 貞包浩一朗, 松上 優, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体と種々のシクロエーテルの微視的相互作用
3. 学会等名 溶液化学研究会若手の会オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木隆, 原口知也, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 アルコール-水混合溶液中におけるLysozymeおよび α -Lactoglobulinの構造変化の観測
3. 学会等名 溶液化学研究会若手の会オンラインシンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Takamuku
2. 発表標題 Complex Formation of Ni ²⁺ with Acetonitrile, Methanol, and Dimethyl Sulfoxide in Imidazolium-based Ionic Liquids
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会, Symposium S3 New Era of Bioinorganic Chemistry Developed by the Quantum Beam and High Performance Computational Science (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 真瀬田幹生, 宮崎義信, 高椋利幸
2. 発表標題 ホウ酸と低分子アルコールおよびヒドロキシ酸との錯生成反応と錯体構造
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高椋利幸, 櫻井裕之, 小川 輝, 田代篤也, 川頭祐太郎, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希, 小堤和彦
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体中におけるNi(II)イオンと分子性液体との錯形成に対するアルキル鎖長の効果
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 安藤雅俊, 田代篤也, 高椋利幸, 城田秀明
2. 発表標題 1-メチル-3-オクチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート-分子液体混合系の低振動数スペクトル: メタノール, アセトニトリル, ジメチルスルホキシドの比較
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松崎慎ノ介, 山本実咲, 河野雅大, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 テトラプロピルアンモニウムブロマイド-HFIP-水混合溶液中のエマルション形成
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野雅大, 貞包浩一朗, 松上 優, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体とシクロエーテルの混合状態と相分離
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田代篤也, 安藤雅俊, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希, 城田秀明, 高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体C8mimBF4と種々のアミド分子との微視的相互作用
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田剛大, 川頭祐太郎, 貞包浩一朗, 岩瀬祐希, 小堤和彦, 高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体C2mimTFSA中におけるNi()イオンと環状分子, シクロエーテル, およびピリジンとの錯形成平衡
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山大貴, 高椋利幸
2. 発表標題 イオン液体C12mimTFSAとBenzeneおよびChloroformとの混合溶液中における色素Coumarin 153の溶媒和構造の観測
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 益田弥都, 草野竜征, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 エチレンカーボネートを用いた溶媒和イオン液体のNMR測定
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村 建, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 ジカルボン酸を用いた共融系液体の形成に及ぼすアルギニン化学種効果
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石井香里, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 ギ酸ナトリウム水溶液の水和構造やダイナミクスに及ぼす炭酸水素ナトリウムの影響
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤 貴弘, 水崎弘章, 村井麻美, 松上 優, 高椋利幸
2. 発表標題 アミノ酸およびジペプチド水溶液へのフッ化アルコール添加にともなう溶媒和構造の変化
3. 学会等名 第42回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河野雅大, 貞包浩一朗, 松上 優, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 イオン液体-分子性液体の混合状態と相分離
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村 建, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 アルギニン化学種とジカルボン酸からなる共融系液体の創製と生成機構
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Takamuku, T. To, H. Mizusaki, A. Murai, M. Matsugami
2. 発表標題 Solvation Power of Hexafluoroisopropanol for Amino Acid Molecules
3. 学会等名 EMLG/JMLG Annual Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Ando, A. Tashiro, T. Takamuku, H. Shirota
2. 発表標題 Low-Frequency Spectra of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate Mixtures with Methanol, Acetonitrile, and Dimethyl Sulfoxide
3. 学会等名 EMLG/JMLG Annual Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 益田弥都, 草野竜征, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 エチレンカーボネートを用いた溶媒和イオン液体のNMR研究
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松崎慎ノ介, 山本実咲, 河野雅大, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希, 高椋利幸
2. 発表標題 テトラプロピルアンモニウムブロマイド添加によるHFIP-水混合溶液の相平衡
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西山大貴, 高椋利幸
2. 発表標題 イオン液体C12mimTFSAとクロロホルムおよびベンゼンとの混合溶液中における色素Coumarin 153の溶媒和状態
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤 貴弘, 水崎弘章, 松上 優, 高椋利幸
2. 発表標題 HFIP-水混合溶液中のアミノ酸L-ロイシンおよびL-フェニルアラニンの溶媒和構造変化の観測
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高椋利幸, 小川 輝, 川頭 祐太郎, 櫻井 裕之, 貞包 浩一朗, 岩瀬 裕希, 小堤 和彦
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体中におけるアルコール分子とNi(II)イオンとの錯形成平衡
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 真瀬田幹生, 宮崎義信, 高椋利幸
2. 発表標題 ホウ酸と低分子アルコール, カルボン酸の錯生成反応と錯体構造
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河村 建, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 アルギニン及びその塩とリンゴ酸からなる共融液体の創製と生成機構解明
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高椋利幸
2. 発表標題 イオン液体と分子性液体の混合と相分離の微視的観測
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会, 特別企画講演「分子を集める・分子を数える ~ 分子統計化学を駆使したソフトマテリアル・溶液の機能構築」 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Tashiro, M. Ando, H. Sakurai, H. Shirota, T. Takamuku
2. 発表標題 Microscopic Mixing States of Ionic Liquid, C8mimBF ₄ , with Acetonitrile, Methanol, and Dimethyl Sulfoxide Studied by NMR and ATR-IR
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Takamuku, T. Tokuda, T. Uchida, K. Sonoda, B. A. Marekha, A. Idrissi, O. Takahashi, Y. Horikawa, J. Matsumura, T. Tokushima, H. Sakurai, M. Kawano, K. Sadakane, H. Iwase
2. 発表標題 Homogeneous Mixing of Imidazolium-based Ionic Liquids with DMSO Caused by the Strong Hydrogen Bonds between Them
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1 . 発表者名 A. Ogawa, Y. Kawazu, H. Sakurai, K. Sadakane, H. Iwase, K. Ozutsumi, T. Takamuku
2 . 発表標題 A Study on Thermodynamics for Complex Formation of Ni ²⁺ with Alcohols in Ionic Liquid, C2mimTFSA
3 . 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 M. Kawano, K. Sadakane, H. Iwase, T. Takamuku
2 . 発表標題 UCST-type Phase Separation for Mixtures of Imidazolium-based Ionic Liquids, CnmimTFSA, and Cycloethers Studied by NMR, IR Spectroscopy, and SANS
3 . 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Ikeda, Y. Kawazu, K. Sadakane, H. Iwase, K. Ozutsumi, T. Takamuku
2 . 発表標題 Complex Formation of Ni ²⁺ in Mixed Solvents of Imidazolium-based Ionic Liquid, C2mimTFSA, with Two Cycloethers
3 . 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1 . 発表者名 T. Haraguchi, Y. Hozoji, H. Sakurai, K. Sadakane, H. Iwase, T. Takamuku
2 . 発表標題 2D- and 3D-Structures of Hen Egg White Lysozyme in Aqueous Mixtures of Alcohols
3 . 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4 . 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Ando, A. Tashiro, H. Sakurai, T. Takamuku, H. Shirota
2. 発表標題 Intermolecular Dynamics of 1-Methyl-3-Octylimidazolium Tetrafluoroborate and Acetonitrile Mixtures
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. To, M. Matsugami, T. Takamuku
2. 発表標題 Solvation of Amino Acids by Fluorinated Alcohol through the CF...HC Blueshift Hydrogen Bonds Studied by NMR, IR, and MD Simulation
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kawamura, T. Takamuku, T. Umecky
2. 発表標題 Effect of Arginine on the Formation of Eutectic Liquids with Malic Acid
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Umecky, A. Goto, N. Hayashi, K. Eguchi, T. Takamuku
2. 発表標題 Preparation and CO ₂ Chemisorption of Eutectic Liquids with Guanidine
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Kato, T. Takamuku, K. Sadakane
2. 発表標題 Crystal Structures Induced by Antagonistic Salts in the Organic Solvent Solutions
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Watanabe, T. Umecky, T. Takamuku, Y. Kameda, Y. Umebayashi
2. 発表標題 Specific Proton Conduction for N-Alkylimidazole and Carboxylic Acid Equimolar Mixture as pseudo-Protic Ionic Liquids
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Watanabe, T. Umecky, R. Buchner, T. Takamuku, Y. Kameda, Y. Umebayashi
2. 発表標題 Specific Proton Conduction for N-Alkylimidazole and Carboxylic Acid Equimolar Mixture as pseudo-Protic Ionic Liquids
3. 学会等名 35th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高椋利幸, 原口知也, 宝蔵寺佑輔, 櫻井裕之, 貞包浩一朗, 岩瀬裕希
2. 発表標題 IR, CDおよびSANSでみるタンパク質のフォールディングに対するアルコールの効果
3. 学会等名 日本分析化学会第67回年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田代篤也, 櫻井裕之, 梅木辰也, 高椋利幸
2. 発表標題 NMRおよびATR-IR法によるイオン液体C8mimBF4とアセトニトリル, メタノールのミクロスコピックな混合状態の観測
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田剛大, 川頭祐太郎, 梅木辰也, 小堤和彦, 高椋利幸
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体C2mimTFSA中におけるNi ²⁺ とシクロエーテル分子の錯形成平衡
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河村 建, 高椋利幸, 梅木辰也
2. 発表標題 アルギニン化学種を用いた共融液体の調製と二酸化炭素吸収性の評価
3. 学会等名 第55回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高椋利幸, 櫻井裕之, 川頭祐太郎, 山田泰教, 梅木辰也, 小堤和彦
2. 発表標題 イミダゾリウム系イオン液体中におけるNi(II)イオンと分子性液体分子との錯形成平衡
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 公益社団法人 日本化学会	4. 発行年 2021年
2. 出版社 丸善出版	5. 総ページ数 1534
3. 書名 化学便覧 基礎編 改訂6版	

〔産業財産権〕

〔その他〕

高橋・梅木研究室 http://solution.chem.saga-u.ac.jp/

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
連携研究者	松上 優 (Matsugami Masaru) (50455177)	熊本高等専門学校・リベラルアーツ系理数グループ・准教授 (57403)	

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		
フランス	University of Lille		