

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550014

研究課題名（和文） NOE効果を用いたイオン液体中の水及びベンゼンのイオンによる溶媒和構造の解析

研究課題名（英文） NOE study on ionic solvation for water and benzene in ionic liquids

研究代表者

若井 千尋 (WAKAI CHIHIRO)

京都大学・化学研究所・助教

研究者番号：40293948

研究成果の概要（和文）：イオン液体中のギ酸、水、ベンゼン分子の溶存状態と配向構造について、核磁気共鳴装置を用いて解析した。イオンによる強い溶媒和によってギ酸分子はイオン液体中で安定に存在し、ギ酸分解反応は逆反応が進行し、水素と二酸化炭素からギ酸が生成することを明らかにした。イオン液中の水分子は微量の不純物である強酸に強く配位されており、2回以上の再結晶が必要であることを示した。極性分子である水分子はイミダゾールの2位の水素原子と強く相互作用しているのに対し、無極性分子であるベンゼンはイミダゾール環と平行に配向していることを核オーバーハウザー効果測定によって明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have investigated the ionic solvations to formic acid, water, and benzene molecules in ionic liquids by means of the nuclear magnetic resonance. Formic acid is stabilized by ions and formed from hydrogen and carbon dioxide in ionic liquids. Water molecules are solvated by strong acids existing as impurities and double recrystallization can remove the strong acids. We have shown by means of the nuclear Overhauser effect measurement that such a polar solute as water is interacted with a hydrogen atom at site-2 in the imidazolium ring while such a non-polar solute as benzene is parallel to the imidazolium ring.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

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・溶媒和・液体構造・ベンゼン・NOE・NMR

## 1. 研究開始当初の背景

『イオン液体』は塩でありながら常温で液体であり、新しい反応溶媒として注目されている。イオン液体中における反応の特異性の研究例は報告はなされていたが、「なぜ分子性溶媒と異なるのか」との重要な問いに答えるには、中世分子による溶媒和とイオンによる溶媒和との違いを、原子サイトレベルで解明することが必要である。

## 2. 研究の目的

核磁気共鳴装置（NMR）を用いてイオン液体中における中性分子の溶存状態と溶媒和構造に関する知見を得ることが主な目的である。イオン液体中におけるギ酸の分解平衡反応の平衡定数を求め、溶媒和による安定化がどのように寄与しているかを明らかにする。次に微量水分子の溶存状態をプロトン

の化学シフト値によって議論する。更に、水素原子核同士の核オーバーハウザー効果 (NOE) 測定によってイオンに溶媒和された極性溶質である水分子と、無極性溶質であるベンゼン分子の溶存状態を解明する。

### 3. 研究の方法

本研究では、核磁気共鳴装置 (NMR) として、日本電子製 ECA400w 及び ECA500w を用いて 1 次元プロトンスペクトル測定を行った。ピークの積分強度と化学シフト値から、溶存しているギ酸分子、水分子、水素分子の濃度と溶存状態を明らかにした。更に、水素原子核同士の核オーバーハウザー効果 (NOE) 測定によって各原子間距離の大小関係を求め、イオンに溶媒和された極性溶質である水分子と、無極性溶質であるベンゼン分子の配向状態を解明した。

### 4. 研究成果

(1) ギ酸は水と一酸化炭素とに分解する経路と水素と二酸化炭素とに分解する経路との二つが存在する。水素と二酸化炭素に分解する反応の平衡定数  $K$  は溶媒の性質に強く依存

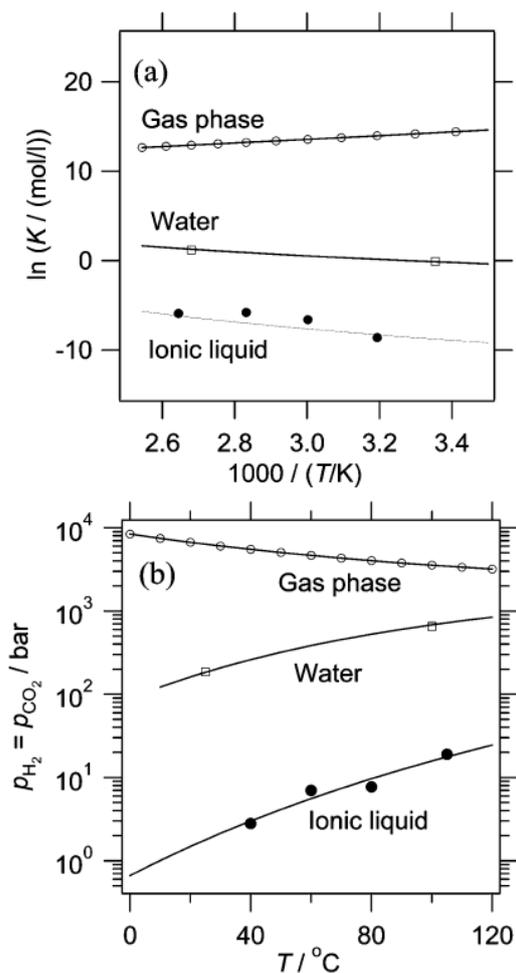


図1 気相中、水中、イオン液体中のギ酸分解反応の平衡定数とガス成分の圧力

し、気相中、水中、イオン液体中における平衡定数の大小関係は

$$\text{気相} > \text{水中} > \text{イオン液体中}$$

であることを明らかにした。約3ケタほどの違いがあり、気相中では反応はほとんど進んでしまい、水素と二酸化炭素が主成分となるが、イオン液体中では逆反応が進んでほとんどギ酸となる。この平衡定数の変化を溶媒和自由エネルギーの変化として表わすと図2となる (図2)。

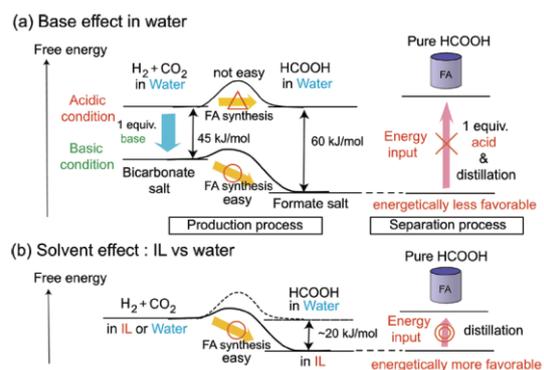


図2 水素、二酸化炭素及びギ酸分子の溶媒和自由エネルギー (水中とイオン液体中での比較)

(2) イオン液体中における溶存する水分子の化学シフト値は不純物として存在する強酸の影響により、大きく低磁場シフトしていることが分かった。この不純物は再結晶法によって減少させることができるが、一回では除去しきれず、水の化学シフト値に大きな影響を与えることを明らかにした。二回以上の再結晶操作により、この効果は除去できる (図3)。

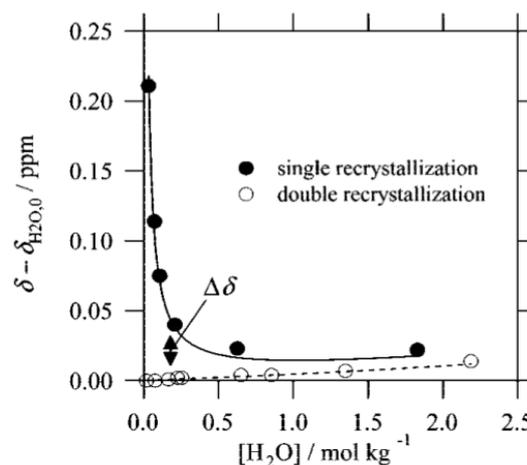


図3 イオン液体中の水の化学シフト値の無限希釈値からのずれ

(3) 分子軌道法計算により、ブチルメチル

イミダゾリウムイオンの各原子上における電荷を求めた。イミダゾリウム環の2位の水素原子上の電荷が+0.21と最も大きいことを明らかにした。側鎖のブチル基上の電荷は他のアルキル基と同様に小さいことが分かった(図4)。

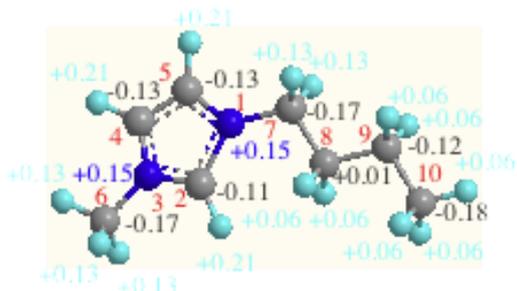


図4 ブチルメチルイミダゾリウムイオン上の電荷密度

核オーバーハウザー効果(NOE)測定によって溶媒であるイミダゾリウムイオン同士がどのような液体構造を持っているかを調べた。重水素化したイミダゾリウムイオンを用いた系によって分子内と分子間の寄与を分離することに成功した。その結果、ブチル基を互いに逆に向け、イミダゾリウム環は平行に向けた構造を取っていることを明らかにした(図5)。

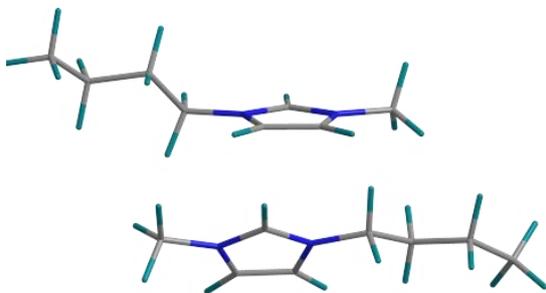


図5 ブチルメチルイミダゾリウムイオン同士の配向

(4) NOE測定を水及びベンゼンの溶融したイオン液体に対して用いることにより、溶液中での各原子間距離を求めた。極性溶質である水分子と無極性溶質であるベンゼン分子に対する溶媒和構造の違いに注目した。イオン液体に溶存する水分子はカチオンの持つ正の電荷との相互作用によって強く溶媒和されて、イミダゾール環の2位の水素原子の近くに多く存在することを明らかにした。これに対して無極性のベンゼン分子は、イミダゾール環に対して芳香環を平行に重ねるような

構造を取っていることを示した。

これらの得られた結果については、投稿論文としてまとめているところである。

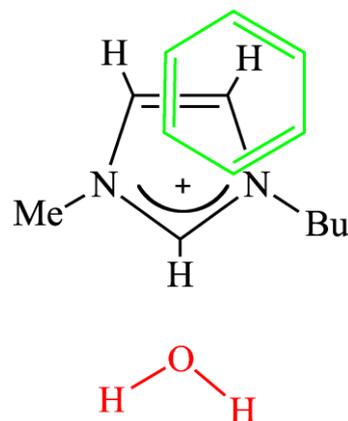


図6 ブチルメチルイミダゾリウムイオンに対する水分子とベンゼン分子の配向

## 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)

- ① Y. Yasaka, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有、Vol. 114、2010、pp. 3510-3515
- ② Y. Yasaka, C. Wakai, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *Analytical Chemistry*, 査読有、Vol. 81、2009、pp. 400-407
- ③ C. Giordani, C. Wakai, K. Yoshida, E. Okamura, N. Matubayasi, and M. Nakahara, *The Journal of Physical Chemistry B*, 査読有、Vol. 112、2008、pp. 2622-2628

[学会発表] (計1件)

- ① Y. Yasaka, 15th International Conference on the Properties of Water and Steam, 10 Sep. 2008, Berlin, Germany

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

若井 千尋 (WAKAI CHIHIRO)  
 京都大学・化学研究所・助教  
 研究者番号：40293948

(2) 研究分担者

松林 伸幸 (MATUBAYASI NOBUYUKI)  
 京都大学・化学研究所・准教授  
 研究者番号：20281107

(3) 連携研究者

中原 勝 (NAKAHARA MASARU)  
京都大学・化学研究所・教授  
研究者番号：20025480