

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 7 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22550018

研究課題名（和文） π 電子相互作用が寄与するイオン液体の会合体形成と圧力による相転移研究課題名（英文）Aggregation and Phase Transition of Ionic Liquids by π -Electron Interaction and under Pressure

研究代表者

高 椋 利幸 (TAKAMUKU TOSHIYUKI)

佐賀大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70291838

研究成果の概要（和文）：イミダゾリウム系イオン液体とベンゼンやその誘導体、メタノールおよび水との混合状態を、小角中性子散乱法、赤外分光法、NMR 法、広角 X 線散乱法を用いて観測した。イオン液体とベンゼン系溶媒との混合には、イミダゾリウム環とベンゼン環との陽イオン- π 相互作用が寄与している。一方、イオン液体とメタノールとの混合では、メタノール分子同士の水素結合によりメタノールクラスターが形成される。陰イオンを硝酸イオンとしたイオン液体は、水中で球形ミセルを形成することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The mixing states of imidazolium-based ionic liquids with benzene and its derivatives, methanol, and water have been observed using small-angle neutron scattering, infrared, NMR, and large-angle X-ray scattering techniques. The cation- π interaction between the imidazolium and benzene rings significantly contributes to the mixing of ionic liquid and benzene solvents. In contrast, the hydrogen bonds among methanol molecules play important role to form methanol clusters in ionic liquid-methanol solutions. In aqueous solutions, ionic liquid with nitrate ion forms spherical micelles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	600,000	180,000	780,000
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，陽イオン- π 相互作用，水素結合，クラスター，不均一混合，小角中性子散乱，赤外吸収，NMR

1. 研究開始当初の背景

新規な液体であるイオン液体をグリーン合成や電気デバイスの溶媒として用いる応用研究が盛んになされている。イオン液体の陽イオンは、有機イオンからなる極性部とアルキル鎖からなる非極性部によって構成されるものが多く、界面活性剤と同様に水溶液中で会合体を形成することが報告されている。実際に、分析化学ではイオン液体が水溶

液中で形成するミセルライクな会合体を物質分離に応用する研究が進められている。すなわち、被分離分子がイオン液体ミセルと水との間で分配される。しかし、通常のイオン性界面活性剤とは異なり、イオン液体の陽イオン極性部の電荷密度は低く、陽イオン内の親水性（極性）と疎水性（非極性）の差異は比較的小さい。また、イミダゾリウムやピリジニウムを陽イオンとする場合、極性部は π

電子を有する。したがって、ベンゼンやその誘導体溶媒中では、イオン液体-イオン液体ならびにイオン液体-溶媒間の π - π 、陽イオン- π や π -H-C 相互作用が寄与してイミダゾリウム系やピリジニウム系イオン液体が会合体を形成することが予測される。また、この会合体形成には陰イオンの特性も影響すると考えられる。陰イオンの電荷密度により陽イオンの会合体を安定化させたり、逆に不安定化させたりする。しかし、ベンゼンなど非極性溶媒中でのイオン液体の会合体構造を分子レベルで明らかにした研究はない。

2. 研究の目的

本研究では、イミダゾリウム系イオン液体のベンゼンやベンゼン誘導体中での会合体形成に対する陽イオンアルキル鎖長や陰イオンの効果、温度・圧力の効果を解明し、混合に対する π - π 、陽イオン- π 、 π -H-C、アルキル基-アルキル基相互作用の影響を議論することを目的とした。また、ベンゼン系溶媒との比較のために、メタノールや水中でのイオン液体の会合体形成についても明らかにした。この研究では(1)相図作成による相平衡解明、(2)小角中性子散乱(SANS)による会合体構造の観測、(3)赤外(IR)吸収、NMR および広角 X 線散乱測定によるイオン液体-イオン液体とイオン液体-溶媒間相互作用の解明に視点を置いた。

3. 研究の方法

本研究では、イオン液体間とイオン液体-溶媒間相互作用の解明を次のように遂行した。

- (1)アルキル鎖長 $n = 4, 6, 8, 10, 12$ のイミダゾリウム $C_n\text{mim}^+$ を陽イオン、 TFSA^- および NO_3^- を陰イオンとしてイオン液体を合成した。
- (2)分子性液体として、ベンゼン、トルエンおよびトリフルオロトルエン(TFT)、メタノールおよび水を用いた。
- (3)合成したイオン液体と各種分子性液体を混合して、溶液状態を混合・非混合に分類して相図を作成した。
- (4)混合領域において、ATR-IR スペクトルおよび NMR 化学シフトの混合比依存性を観測した。
- (5)SANS 測定を行い、スペクトルの解析から会合体サイズや形状(ミセル、ラメラなど)を考察した。なお、SANS 実験では重水素(D)置換した分子性液体を用いることでイオン液体との間にコントラストを付けて観測した。
- (6)会合体形成溶液に対する IR スペクトル、NMR 化学シフト測定からイオン液体-イオン液体およびイオン液体-溶媒間の相互作用を考察した。

(7)会合体形成溶液に対する LAXS 測定を行い、動径分布関数から得られる原子間相互作用の距離や配位数に基づいて会合体の構造モデルを考えた。

(8)これらの結果を総合して、イオン液体の会合体形成に対する π - π 、陽イオン- π 、 π -H-C、アルキル基-アルキル基相互作用の効果、それらの温度・圧力依存性を考察して研究を総括した。

4. 研究成果

(1)イオン液体-分子性液体の相図

$C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) とベンゼンおよびトルエンとの混合に関する相図は、Poland の研究グループによる既報があり[1]、これを用いた。アルキル鎖が長くなるほど混合モル分率領域が広がる。 $n = 8, 10, 12$ では上部臨界溶液温度(UCST)を示し、 $n = 12$ では 298 K において任意の混合比でイオン液体とベンゼンおよびトルエンが混合する。一方、TFT 系に関する相図の報告はなく、我々は 298 K で $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) と TFT は相分離することなく混合することを確認した。 $C_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ は 253 K まで相分離しなかった。298 K で $C_2\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ のみが TFT との混合に TFT モル分率範囲 $0.78 \leq x_{\text{TFT}} \leq 0.98$ において非混合領域を示した。

298 K において、メタノールは $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) と任意の混合比で混合することを確認した。一方、TFSA 系イオン液体は水とはほとんど混合しないことがわかった。このため、水溶液に関する実験には、高い親水性をもつ硝酸イオンを陰イオンとした $C_{12}\text{mim}^+\text{NO}_3^-$ を合成して用いた。

(2)イオン液体-ベンゼンの混合

$C_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ とベンゼンとの混合は、ベンゼンモル分率 $0.9 \leq x_{\text{BZ}} \leq 0.995$ の狭い領域において高い不均一性を示すことがわかった。最大不均一性は $x_{\text{BZ}} = 0.99$ に観測され、相図に見られる UCST (281.27 K, $x_{\text{Ar}} = 0.9842$) と一致する。IR や NMR 測定の結果から、両者の混合にはイミダゾリウム環とベンゼン環との陽イオン- π や C-H- π 相互作用が影響していることを結論した。実際に、広角 X 線散乱測定から得られた動径分布関数は、Figure 1 に構造モデルを示したようにイミダゾリウム環とベンゼン環がスタックしていることを示唆した。一方で、ベンゼン分子とイミダゾリウム陽イオンアルキル鎖の間には強い相互作用はない。したがって、ベンゼンモル分率の増加により、陽イオン- π 相互作用が飽和すると、ベンゼン分子は π - π や π -H-C 相互作用によるベンゼンクラスターを形成する。すなわち、溶液中にイオン液体-ベンゼンクラスター、アルキル鎖の会合体、

ベンゼンクラスターが同時に存在することが考察された。温度低下にともないベンゼンクラスターが強化され、アルキル鎖をともなったイオン液体-ベンゼンクラスターがベンゼンクラスターから排除されることが相分離の原因であることを結論した。短いアルキル鎖をもつイオン液体では、イオン液体-ベンゼンクラスターとベンゼンクラスターが静電的に反発するために相図上の混合領域が狭くなることを結論した。

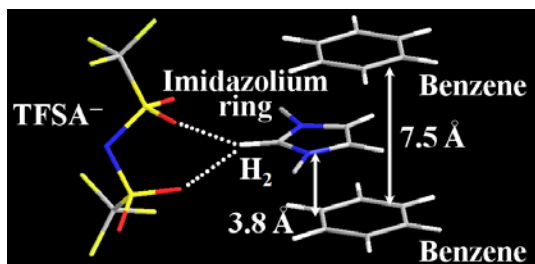


Figure 1. Structure model of cation- π stacking between the imidazolium and benzene rings.

(3)イオン液体-ベンゼン誘導体の混合

ベンゼン誘導体であるトルエンおよびTFTと $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 2-12$)との混合をSANS, ATR-IR, NMR, HOESY法を適用することにより観測した。SANS測定の結果から、トルエンと $C_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ との混合の不均一性は、ベンゼン系より低いことが明らかになった。これは、トルエンメチル基がイミダゾリウム環との陽イオン- π 相互作用に立体障害をもたらすことにより、イミダゾリウム環とトルエン分子によるクラスター形成を弱化させるためと考察した。実際、ATR-IRとNMR測定の結果は、トルエンの陽イオン- π 相互作用がベンゼンよりも弱いことを示した。

一方、SANS測定の結果は $C_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ とTFTとの混合がミクロスコピックにも均一であることを示した。ATR-IRとNMR測定は、イミダゾリウム環とTFTベンゼン環の陽イオン- π 相互作用がトルエンよりもさらに弱いことを示唆した。一方、HOESY法は、イオン液体アルキル鎖とTFTトリフルオロメチル基との相互作用が顕著であることを明らかにした。すなわち、TFT溶液中では、イオン液体-TFTクラスターの形成が弱く、TFT分子はトリフルオロメチル基を介してイオン液体アルキル鎖と相互作用していることがわかった。これらのことが、 $C_{12}\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ とTFTとの均一混合の原因であると考察した。上述したように、 $n = 4-12$ の $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ は298 KにおいてTFTと任意の混合比で溶解し合うのに対して、 $n = 2$ のイオン液体では非混合モル分率領域がある。このことは、イオン液体とTFTの混合には、イオン液体アルキル鎖とトリフルオロメチ

ル基との相互作用が寄与しているという考察を支持する結果である。

(4)イオン液体-メタノールの混合

極性溶媒であるメタノールと $C_n\text{mim}^+\text{TFSA}^-$ ($n = 4-12$)との混合をSANS, NMR, ATR-IR法で観測した。両者の混合はメタノールモル分率 $0.8 \leq x_M \leq 0.995$ の領域で不均一であった。メタノール分子がイミダゾリウム環や TFSA^- との間にC-H...OやO...H-O水素結合を形成する。したがって、メタノールは主にイミダゾリウム環や TFSA^- から成る極性ドメインに入り込む。メタノール濃度が高くなるとメタノール分子同士が水素結合により極性ドメイン中にメタノールクラスターを形成する。このことがアルキル基から成る非極性ドメインとの間に濃度ゆらぎを生み出す。また、最大不均一性を示すモル分率はアルキル鎖長によらず $x_M \approx 0.97$ であった。このことは、極性ドメインにおけるメタノールクラスターの形成にはイミダゾリウム環や TFSA^- の水素結合サイトのみが寄与し、アルキル基はほとんど影響しないためであると考察した。一方、不均一性はイミダゾリウム陽イオンアルキル鎖が長くなるほど高くなった。このことは、アルキル鎖が長いイオン液体ほど、純液体中で大きな非極性ドメインを形成していることによると結論した。

(4)イオン液体-水の混合

$C_{12}\text{mim}^+\text{NO}_3^-$ と水との混合についてSANS測定を行ったところ、イオン液体が水中で球形ミセルを形成することが明らかになった。イオン液体-水溶液の電気伝導度測定の結果から臨界ミセル濃度は 8.0 mmol dm^{-3} であることが見積もられた。さらに、SANS測定の結果は、46分子の $C_{12}\text{mim}^+$ が半径 $18.1 \pm 0.5 \text{ \AA}$ のミセルを形成していることを示した。また、ミセル表面のイミダゾリウム環の電荷は0.19まで減少していた。このことは、 NO_3^- がイミダゾリウム環近傍に位置して正電荷をもつイミダゾリウム環同士の反発を抑制し、ミセルを安定化させていることを示唆している。 $C_{12}\text{mim}^+\text{NO}_3^-$ のミセルは、既報の Cl^- や Br^- を陰イオンとしたイオン液体が形成するミセルよりも安定であった[2-4]。 NO_3^- がイミダゾリウム環水素原子と強く相互作用するためと結論した。

(5)まとめ

イミダゾリウム系イオン液体と分子性液体との混合には、分子性液体のもつ π 電子共役性や水素結合性が顕著に寄与することが明らかになった。また、分子性液体の特性ならびにイオン液体陰イオンの特性により、イオン液体の会合が特定の形状を持たないクラスター状態をとったり、球形ミセル状態を

とったりすることがわかった。今後、圧力による相平衡の変化を継続して研究する。本研究で得られた知見を応用して、イオン液体-分子性液体混合溶液を新しい反応場として利用することが期待できる。

参考文献

- [1] Makowska, A.; Siporska, A.; Szydłowski, J. *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *282*, 108.
- [2] Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. *Langmuir*, **2004**, *20*, 2191.
- [3] Goodchild, I.; Collier, L.; Millar, S. L.; Prokes, I.; Lord, J. C. D.; Butts, C. P.; Bowers, J.; Webster, J. R. P.; Heenan, R. K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, *307*, 455.
- [4] Vaghela, N. M.; Sastry, N. V.; Aswal, V. K.; *Colloid Polym. Sci.*, **2011**, *289*, 309.

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 11 件) 全て査読有

1. Heat-Induced Phase Separation of Alkali Chloride-HFIP-Water Mixtures, T. Takamuku, Y. Kouda, and T. Shimomura, *J. Mol. Liquids*, on web.
DOI: 10.1016/j.molliq.2013.03.001
2. SANS, Infrared, and ^7Li and ^{23}Na NMR Studies on Phase Separation of Alkali Halide-Acetonitrile-Water Mixtures by Cooling, H. Haramaki, T. Shimomura, T. Umecky, and T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 2438-2448 (2013).
DOI: 10.1021/jp309881v
3. A Novel Preparation Method of Lead-based Layered Perovskite Langmuir Film with a Negligible Amount of PbBr_2 , Y. Oishi, E. Tsukamoto, M. Shimoda, T. Takamuku, T. Narita, and M. Era, *New J. Chem.*, **37**, 568-570 (2013).
DOI: 10.1039/c2nj40922d
4. Aggregation of 1-Dodecyl-3-methylimidazolium Nitrate in Water and Benzene Studied by SANS and ^1H NMR, T. Takamuku, T. Shimomura, K. Sadakane, M. Koga, and H. Seto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 11070-11080 (2012).
DOI: 10.1039/C2CP40891K
5. Amide-induced Phase Separation of

Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures Depending on the Hydrophobicity of Amide, T. Takamuku, H. Wada, C. Kawatoko, T. Shimomura, R. Kanzaki, and M. Takeuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 8335-8347 (2012).
DOI: 10.1039/C2CP40669A

6. Experimental Evidences for Molecular Origin of low- Q peak in Neutron/X-ray Scattering of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids, K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S. Ishiguro, and Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.*, **135**, 244502-1-244502-10 (2011).
DOI: 10.1063/1.3672097
7. Solvation Properties of Aliphatic Alcohol-Water and Fluorinated Alcohol-Water Solutions for Amide Molecules Studied by IR and NMR Techniques, T. Takamuku, M. Tobiishi, and H. Saito, *J. Solution Chem.*, **40**, 2046-2056 (2011).
DOI: 10.1007/s10953-011-9773-4
8. Clusters of Imidazolium-based Ionic Liquid in Benzene Solutions, T. Shimomura, T. Takamuku, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 8518-8527 (2011).
DOI: 10.1021/jp203422z
9. *N,N*-Dimethylformamide-induced Phase Separation of Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures, T. Takamuku, T. Shimomura, M. Tachikawa, and R. Kanzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 11222-11232 (2011).
DOI: 10.1039/c0cp00338g
10. Effects of Alkyl-chain Length on Mixing State of Imidazolium-based Ionic Liquid-Methanol Solutions, T. Shimomura, K. Fujii, and T. Takamuku, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12316-12324 (2010).
DOI: 10.1039/C0CP00614A
11. Solvation of the Amphiphilic Diol Molecule in Aliphatic Alcohol-Water and Fluorinated Alcohol-Water Solutions, T. Takamuku, M. Tanaka, T. Sako, T. Shimomura, K. Fujii, R. Kanzaki, and M. Takeuchi,

J. Phys. Chem. B, **114**, 4252-4260 (2010).
DOI: 10.1021/jp9097414

[学会発表] (計 51 件)

1. Substituent Effects on Mixing of Ionic Liquid with Benzene Derivatives,
T. Takamuku, T. Shimomura, S. Inoue, S. Kadohata, and T. Umecky,
EMLG/JMLG Annual Meeting 2012,
Eger, Hungary, Sep. 5-9 (2012).
2. Cluster of Imidazolium-based Ionic Liquid in Benzene Solutions,
T. Takamuku, T. Shimomura, and T. Yamaguchi,
EMLG/JMLG Annual Meeting 2011,
Warsaw, Poland, Sep. 11-15 (2011).
3. Cluster Formation of Imidazolium-based Ionic Liquids in Methanol and Benzene Solutions,
T. Takamuku and T. Shimomura,
Globalization Program of Graduate School of Science and Engineering, Saga University,
Nov. 4 (2011). (Invited)
4. Meso and Microscopic Observations on Mixing of Ionic Liquids with Molecular Liquids,
T. Takamuku,
第 18 回九州溶液化学懇談会, 福岡, 12 月 22 日, (2012). (招待講演)
5. 分子性液体の特性に依存したイオン液体の会合体形成,
高椋利幸,
アジア連携分子研研究会, 岡崎, 6 月 1 日 - 2 日, (2012). (招待講演)
6. イミダゾリウム系イオン液体と分子性液体の混合に関する分子論的研究,
高椋利幸,
電気化学会第 79 回大会, 浜松, 3 月 29 日 - 31 日, (2012). (依頼講演)
7. 溶媒特性をつくり出す分子間相互作用のミクロスコピックな観測,
高椋利幸,
電気化学会第 78 回大会, 横浜, 3 月 29 日 - 31 日, (2011). (特別講演)
8. Microphase Separation of Ionic Liquids Relaxed by Methanol,
T. Takamuku, T. Shimomura, and K. Fujii,
Pacifichem 2010, Honolulu U.S.A., Dec. 15-20, (2010).
9. X 線および中性子散乱によるマイクロからメ

ゾスケールにおける溶液構造の研究,
高椋利幸,
第 33 回溶液化学シンポジウム, 京都, 11 月 16-18 日, (2010). (溶液化学研究会学術賞受賞講演)

10. Effect of Methanol on Microphase Separation of Ionic Liquids,
T. Takamuku, T. Shimomura, and K. Fujii,
EMLG/JMLG Annual Meeting 2010,
Lviv, Ukraine, Sep. 5-9 (2010).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://solution.chem.saga-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高椋 利幸 (TAKAMUKU TOSHIYUKI)

佐賀大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号 : 70291838