

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350033

研究課題名(和文) イオン液体中に形成される特異な溶媒和構造と自由エネルギー描像

研究課題名(英文) Specific free energy picture and solvation structure formed in ionic liquids

研究代表者

梅林 泰宏 (Umebayashi, Yasuhiro)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：90311836

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,900,000円、(間接経費) 3,870,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体は、従来溶媒にない特異的な液体・溶媒和構造を示し、分離・精製場として期待されている。本研究は、分子シミュレーション支援液体構造解析法によるイオン液体による溶媒和構造解析に加え、分子シミュレーションに基づく溶媒和エネルギー評価により、イオン液体に溶解したCO<sub>2</sub>に焦点を絞り、構造とエネルギーの両面から特異的な溶媒和を原子・分子レベルで明らかにすることを目的とした。具体的には、(1)イオン液体中のCO<sub>2</sub>溶媒和構造と溶媒和自由エネルギー評価、(2)イオン液体中のCO<sub>2</sub>のプロトン付加反応の構造と熱力学、および、(3)イオン液体中のCO<sub>2</sub>の電気化学的還元について研究を行なった。

研究成果の概要(英文)：Ionic liquids show specific liquid and/or solvation structure, which have never been found in ordinary solvents. In this subject, to elucidate specific solvation in ionic liquids at a molecular and/or atomistic level, we focused on the CO<sub>2</sub> solvation in ionic liquids and studied (1) CO<sub>2</sub> solvation in ionic liquids in terms of solvation structure and energy by means of molecular simulation assisted liquid structure analyses and free energy calculations, (2) structure and thermodynamics of CO<sub>2</sub> protonation in ionic liquids, and (3) CO<sub>2</sub> electrochemical reduction in ionic liquids.

研究分野：複合化学/化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン液体 CO<sub>2</sub> 溶媒和構造 溶媒和自由エネルギー

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体は常温で液体である有機塩であり、不揮発性や化学的安定性から、有機・無機化合物合成の反応溶媒や電気化学デバイス電解質、分離・精製場としての応用が期待されている。イオン液体の特異性は、二酸化炭素との混合が端的な例である。CO<sub>2</sub> はイオン液体によく溶けるものの、イオン液体は超臨界 CO<sub>2</sub> に溶けず、これを利用したベンゼン回収が報告された。また、CO<sub>2</sub> の高い溶解性から CO<sub>2</sub> 吸収剤の開発も盛んである。

一方、イオン液体への CO<sub>2</sub> の溶解を分子レベルで明らかにした実験研究は殆どない。CO<sub>2</sub> は、永久双極子を持たないが、C=O 結合の極性は高く、誘起力や分散力に基づいて他の分子と相互作用する。しかし、各々の分子間力は非常に小さく、原子・分子レベルでの溶解メカニズム解明が CO<sub>2</sub> 溶解特性向上の鍵を握っている。イオン液体の特徴は、異なるアルキル鎖による非対称で大きな有機陽イオンであり、フレキシブルなアルキル鎖や非対称な分子構造は、液体でのエントロピーが増加し融点を低下する。一方、この特徴は、イオン液体の構造解析を困難にし、中性子や X 線散乱実験による液体構造研究は十分ではない。申請者らは、高精度分子軌道法と精密 Raman/IR 分光を組み合わせ、複雑なイオン液体のコンフォメーション解析に成功するとともに、分子シミュレーション支援による新たな液体構造解析法を開発し、世界に先駆けて複雑なイオン液体の液体構造を原子レベルで明らかにした。さらに、種々の金属イオン溶媒和構造を解明し、Li<sup>+</sup>イオンに溶媒和した陰イオンの異常なコンフォメーション変化を見出し、Li<sup>+</sup>イオン溶媒和クラスターへのイオン液体陽イオン溶媒和に基づくことを明らかにした。これらは全て従来溶媒にないイオン液体に特異的な溶媒和である。

イオン液体の溶媒酸塩基性は、イオン液体への溶解性や溶液中の反応性を理解するうえで重要であるものの、イオン液体中ではガラス電極が応答せず、pH 測定が困難と考えられていた。われわれは、イオン選択性電界トランジスタ (IS-FET) 電極や水素電極が良好に応答することを見出し、精密熱測定とともに、イオン液体自己解離反応の熱力学を明らかにした。イオン液体の自己解離反応を水と比較すると、その特異性が顕著である。水の反応  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  では、イオンが生成するため、エントロピーが減少し Gibbs 自由エネルギーを抑える。一方、イオン液体  $[\text{HA}^+][\text{B}^-]$  では、 $\text{HA}^+ + \text{B}^- \rightarrow \text{A} + \text{HB}$  によりイオンから中性分子を生成するためエントロピーが増大し Gibbs 自由エネルギーで有利となる。

このように、イオン液体の特異的な溶解性や反応性について構造と熱力学に基づき、原子・分子レベルで明らかにすることができれば、イオン液体の開発に資することができる。

## 2. 研究の目的

イオン液体による溶媒和の特異性は、大きな分子量で荷電した疎水性分子という構成イオンの分子論的特徴に由来する。長距離まで作用する強い静電力と比較的大きな分散力に加え、大きな排除体積と水に似た疎溶媒的相互作用といった同程度の強さの多様な相互作用が働き、従来の非水溶媒にはない特異的な溶解特性や溶媒効果を発現する。液体構造や溶媒和構造の知見は、構成イオン(溶媒)間相互作用や溶質-溶媒間相互作用を直感的に理解するのに有用であるものの、多様な分子間力が複雑に働くイオン液体研究では、構造的知見だけでは不十分である。イオン液体の特異的な溶解・溶媒和を解明するには、液体構造や溶媒和構造の解明に加え、量子論、統計力学、熱力学にいたるエネルギー論に基づいた定量的解析が鍵を握り、分子シミュレーションなど理論的アプローチが不可欠となる。

本研究は、イオン液体中の CO<sub>2</sub> の溶解、酸解離、および、酸化還元各反応に焦点を絞り、構造とエネルギーの両面から原子・分子レベルでイオン液体の特異的な溶媒和を解明することを目的とする。具体的には、以下の研究を進める。

(1) イオン液体中の CO<sub>2</sub> 溶媒和構造と溶媒和自由エネルギー評価

高エネルギー X 線回折実験と分子シミュレーションによりイオン液体中の CO<sub>2</sub> 溶媒和構造を原子・分子レベルで解明するとともに、分子シミュレーションに基づき溶媒和自由エネルギー評価を行う。

(2) イオン液体中の CO<sub>2</sub> のプロトン付加反応の構造と熱力学

イオン液体構成陰イオンの多くは強酸や超強酸であり、イオン液体中で存在できる酸は、溶媒共役酸である超強酸分子である。この超強酸溶液中では CO<sub>2</sub> でさえプロトン付加し、HCO<sub>2</sub><sup>+</sup>を生成する。イオン液体中の HCO<sub>2</sub><sup>+</sup>酸解離反応の構造と熱力学を明らかにする。

(3) イオン液体中の CO<sub>2</sub> の電気化学的還元分子論

イオン液体中で CO<sub>2</sub> が電気化学的に還元されることが報告され、CO<sub>2</sub> から有用化合物への変換という点でも興味深い。イオン液体中の CO<sub>2</sub> 電気化学還元反応機構を原子・分子レベルで解明する。

## 3. 研究の方法

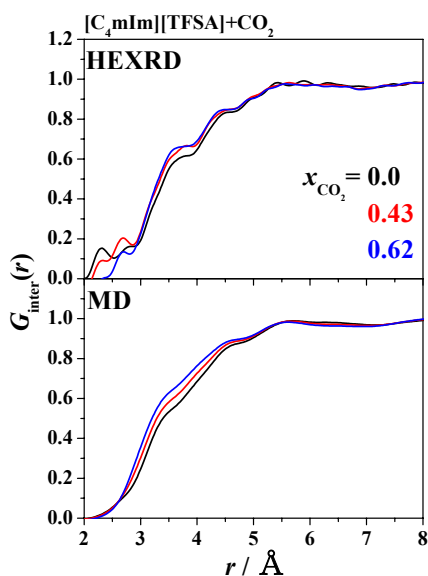
(1) CO<sub>2</sub> 溶解度既知の系について、イオン液体構成イオンの陽イオン骨格構造やアルキル鎖長、陰イオンを種々変化させて分子シミュレーション支援 X 線散乱実験を行い、CO<sub>2</sub> の溶媒和構造を解明する。さらに、エネルギー表示 (ER) 法により溶媒和自由エネルギー評価を行い、イオン液体による CO<sub>2</sub> 溶媒和の主たる分子間力を明らかにする。

(2) 電位差滴定法により超強酸共役陰イオンからなるイオン液体中の  $\text{HCO}_2^-$  の酸解離定数を決定し、イオン液体中の  $\text{CO}_2$  のプロトン付加能を明らかにし、Raman/IR 分光実験により  $\text{HCO}_2^-$  イオンの構造を解明する。

(3) サイクリックボルタンメトリーによりイオン液体中の  $\text{CO}_2$  電気化学的還元反応の還元電位を明らかにするとともに、定電位電解オンラインガスクロマトグラフィー分析により生成化学種を同定し、反応式を明らかにする。並行して理論計算を行い、イオン液体中の反応駆動力を明らかにする。

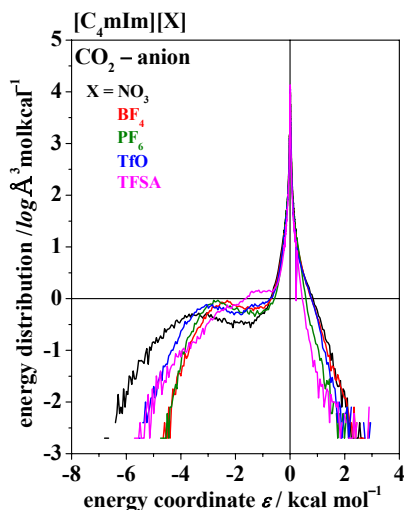
#### 4. 研究成果

(1) については、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム系イオン液体のアルキル基をブチルおよびオクチルについて、TFSA(ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド)を陰イオンとするイオン液体について、高エネルギーX線回折(HEXRD)実験を行い、MDシミュレーションにより解析した。Figure 1に  $[\text{C}_4\text{mIm}][\text{TFSA}]$  系の分子間動径分布関数を示す。実験とMDはよく一致することがわかる。



**Figure 1** Inter-molecular radial distribution functions for  $\text{CO}_2$  in  $[\text{C}_4\text{mIm}][\text{TFSA}]$ .

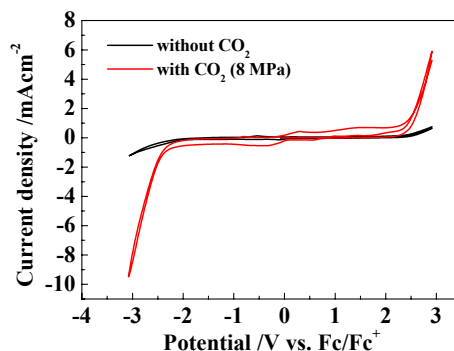
MDから得られた分子間の原子2対相関関数によれば、 $\text{CO}_2$ は陽イオンよりも陰イオンに溶媒和されており、陰イオンによる溶媒和には静電相互作用だけでなく、陰イオン電荷と  $\text{CO}_2$  誘起双極子の相互作用が重要であることが明らかとなった。溶媒和とエネルギー解析では、引力領域でTFSAの分布が大きく、構造からの描像と一致し、斥力領域では陽イオンとTFSAの分布は概ね一致しており排除体積効果の点で、陽イオンと陰イオンに差がないことを明らかにした。



**Figure 2** Inter-molecular energy distribution functions for  $\text{CO}_2$  in  $\text{C}_4\text{mIm}$  based ionic liquids.

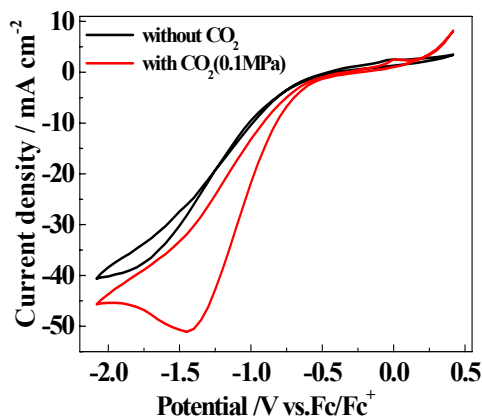
1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムを陽イオンとし、種々の陰イオンからなるイオン液体について、高エネルギーX線回折(HEXRD)実験を行い、MDシミュレーションにより解析した。MDは実験をよく再現した。さらに、溶媒和とエネルギー解析を行った。Figure 2に溶媒和、引自由エネルギー解析の結果得られた  $\text{CO}_2$  と種々の陰イオンの分子間エネルギー分布関数を示す。エネルギー分布関数の引力領域のピーク位置は、 $\text{NO}_3^- < \text{TFSA} \approx \text{TFS} < \text{BF}_4^- \approx \text{PF}_6^-$ であり、 $\text{CO}_2$  溶媒和と自由エネルギーの序列と概ね一致した。一方、 $\text{CO}_2$  溶解度の陰イオン序列に関してMDは必ずしも実験を再現しない。このことは、 $\text{CO}_2$  溶解度には、 $\text{CO}_2$ -イオン間相互作用だけでなく、イオン液体の陽イオン-陰イオン間相互作用が重要な役割を果たすことを示している。

(2)および(3)に関して、高圧電気化学計測セルを製作し、 $[\text{C}_4\text{mIm}][\text{TFSA}]$ を溶媒として、 $\text{CO}_2$  電気化学的還元についてサイクリックボルタンメトリーを行った。結果をFigure 3に示す。



**Figure 3** CV profiles for  $[\text{C}_4\text{mIm}][\text{TFSA}]$  with and without  $\text{CO}_2$ .

CO<sub>2</sub> が存在しない場合、ほぼ文献同様の [C<sub>4</sub>mIm][TFSA] の電位窓が得られた。一方、8 MPa CO<sub>2</sub> 加圧下でも同様であった。そこで、水素源として HTFSA を添加したところ、Figure 4 のように、CO<sub>2</sub> 存在下で、約 1.3 V (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) にピークを持つ還元波が観測された。このピークは、CO<sub>2</sub> の 2 電子、または、4 電子還元反応と考えられる。すなわち、適当な水素源の存在下、CO<sub>2</sub> がイオン液体中で電気化学的還元反応を示すことが明らかとなった。



**Figure 4** CV profiles for CO<sub>2</sub> in [C<sub>4</sub>mIm][TFSA] and HTFSA mixture. .

CO<sub>2</sub> が還元されるには適当な水素源が必要であるが、[C<sub>4</sub>mIm][TFSA] は、非プロトン性イオン液体であり水素引き抜きは難しい。HTFSA の添加では水平化効果のため、[C<sub>4</sub>mIm][TFSA] 中に存在できる最も強い酸は HTFSA であろう。HTFSA は超酸であるため HCO<sub>2</sub><sup>+</sup> のような CO<sub>2</sub> プロトン付加物が生成し、これが電気化学的還元反応に寄与したと考えられる。Ab initio 計算によれば、CO<sub>2</sub> の電気化学的還元の間mediateと考えられている CO<sub>2</sub><sup>•-</sup> 陰イオンラジカルにくらべ、HCO<sub>2</sub><sup>+</sup> は安定であり、実際、水素電極を用いた [C<sub>4</sub>mIm][TFSA] の酸性溶液の pH 測定では、CO<sub>2</sub> 共存下の起電力が、非存在下に比べ有意に変化した。超酸 HTFSA の共役陰イオンからなる比プロトン性イオン液体中では、CO<sub>2</sub> が弱酸として働き、プロトン付加体が還元されたと考えられる。

#### 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 25 件)

1. Fujii, K.; Umebayashi, Y. (4) et al. (5), Bronsted basicity of solute butylamine in an aprotic ionic liquid investigated by potentiometric titration, *Chem. Let.* (2013), 42(10), 1250–1251 DOI:10.1246/cl.130537 査読有
2. Fujii, K.; Umebayashi, Y. (10) et al. (10), Unusual Li<sup>+</sup> Ion Solvation Structure in Bis(fluorosulfonyl)amide Based Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. C*

(2013), 117(38), 19314–19324. DOI:10.1021/jp4053264 査読有

3. Doi, H.; Umebayashi, Y. (6) et al. (6), A New Proton Conductive Liquid with No Ions: Pseudo-Protic Ionic Liquids. *Chem. Eur. J.* (2013), 19(35), 11522–11526. DOI:10.1002/chem.201302228 査読有
4. Fujii, K.; Umebayashi, Y. (9) et al. (9) Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering. *J. Chem. Phys.* (2013), 138(15), 151101/1–151101/4. DOI:10.1063/1.4802768. 査読有
5. Matsugami, M.; Umebayashi, Y. (5) et al. (7) Specific solvation of benzyl methacrylate in 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid. *Anal. Sci.* (2013), 29(3), 311–314. DOI:10.2116/analsci.29.311 査読有
6. Asai, H.; Umebayashi, Y. (6) et al. (7) Solvation Structure of Poly(ethylene glycol) in Ionic Liquids Studied by High-energy X-ray Diffraction and Molecular Dynamics Simulations. *Macromolecules* (2013), 46(6), 2369–2375. DOI:10.1021/ma400218e 査読有
7. Kanzaki, R.; Umebayashi, Y. (6) et al. (6) Acid-Base Property of N-Methylimidazolium-Based Protic Ionic Liquids Depending on Anion. *J. Phys. Chem. B* (2012), 116(48), 14146–14152. DOI:10.1021/jp308477p 査読有
8. Song, X.; Umebayashi, Y. (4), et al. (4) Physicochemical and acid-base properties of a series of 2-hydroxyethylammonium-based protic ionic liquids. *Anal. Sci.* (2012), 28(5), 469–474. DOI:10.2116/analsci.28.469 査読有
9. Song, X.; Umebayashi, Y. (10) et al. (10) Structural Heterogeneity and Unique Distorted Hydrogen Bonding in Primary Ammonium Nitrate Ionic Liquids Studied by High-Energy X-ray Diffraction Experiments and MD Simulations. *J. Phys. Chem. B* (2012), 116(9), 2801–2813. DOI:10.1021/jp209561 査読有
10. Fujii, K.; Umebayashi, Y. (9) et al. (9) Experimental evidences for molecular origin of low-Q peak in neutron/x-ray scattering of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids. *J. Chem. Phys.* (2011),

- 135(24), 244502/1-244502/11.  
DOI:10.1063/1.3672097 査読有
11. Uneybayashi, Y. (1); et al. (10) Liquid Structure of and  $\text{Li}^+$  Ion Solvation in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Based Ionic Liquids Composed of 1-Ethyl-3-methylimidazolium and N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Cations. *J. Phys. Chem. B* (2011), 115(42), 12179-12191. DOI:10.1021/jp2072827 査読有

[学会発表] (計 46 件)

1. 梅林泰宏, Structure and Free Energy Analyses of  $\text{CO}_2$  solvation in Room-temperature Ionic Liquids. 33rd International Conference on Solution Chemistry, 2013 年 07 月 07 日~2013 年 07 月 12 日, 京都
2. 梅林泰宏, Closest ion-ion interaction and structural heterogeneity of 1-alkylimidazolium based protic ionic liquids. 5th Congress on Ionic Liquids, 2013 年 04 月 21 日~2013 年 04 月 25 日, Portugal.
3. 梅林泰宏, Structural heterogeneity in aprotic and protic ionic liquids. 6th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS' 12) (招待講演), 2012 年 09 月 25 日~2012 年 09 月 28 日, Higashi-Hiroshima, Japan.
4. 梅林泰宏, イオン溶媒と非水溶媒・イオン液体がもたらしたもの。日本分析化学会第 61 年会 溶液界面研究懇談会 (招待講演), 2012 年 09 月 19 日~2012 年 09 月 24 日, 金沢大学角間キャンパス
5. 梅林泰宏, Structure and dynamics of a lithium ion in ionic liquids: toward high safety batteries. 32nd International Conference on Solution Chemistry (ICSC 2011) (Keynote lecture), 2011 8/28-9/2, La Grande Motte, France.
6. 梅林泰宏, High-energy X-ray diffraction study on liquid structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with the aid of MD simulations. 4th congress on ionic liquids (COIL-4), 2011 6/15-18, Washington DC, USA.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

梅林 泰宏 (Uneybayashi Yasuhiro)  
新潟大学・自然科学系・教授  
研究者番号: 90311836

(2) 研究分担者

亀田 恭男 (Kameda Yasuo)  
山形大学・理学部・教授  
研究者番号: 60202024

(3) 研究分担者

金久保 光央 (Kanakubo Mitsuhiro)  
独立行政法人産業技術総合研究所・コンパクト化学システム研究センター・主任研究員  
研究者番号: 70286764

(4) 研究分担者

神崎 亮 (Kanzaki Ryo)  
鹿児島大学・理工学研究科・准教授  
研究者番号: 50363320