

## 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 6月 4日現在

機関番号：17301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2012

課題番号：24810020

研究課題名（和文） 常温で液体のビオロゲン型イオン液体の創製と電気化学特性の評価

 研究課題名（英文） Synthesis of room temperature viologen type ionic liquids  
and evaluation of electrochemical properties

研究代表者

田原 弘宣 (TAHARA HIRONOBU)

長崎大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80631407

研究成果の概要（和文）：酸化還元活性イオン液体として、ビオロゲンイオン液体の合成と電気化学物性の評価を行った。ビオロゲンに非対称的に長さの異なるアルキル基を導入し、かつサイズが大きなアニオンを導入することで低融点化した（融点：53℃付近）。X線結晶構造を得ることに成功し、アニオンとビオロゲンのアルキル基との疎水的な相互作用が重要である知見を得た。

研究成果の概要（英文）：The viologen type ionic liquid were synthesized and their electrochemical properties were evaluated as redox active ionic liquids. An asymmetric structure of viologen with different side chain length induced a decrease of their melting point of around 53 °C. We achieved knowledge of an interaction between an anion and a hydrophobic alkyl chain in the viologen ionic liquid.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
年度			
総計	1,200,000	360,000	1,560,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・ナノ材料化学

キーワード：イオン液体、ビオロゲン、酸化還元活性イオン液体

## 1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは常温付近で液体のイオン性化合物の総称であり、不揮発性、高粘性、高極性、高い電気・光・熱・化学的安定性を有し、従来の分子性溶媒とは性質が大きく異なっている。特に二次電池や色素増感太陽電池の分野においては、毒性や揮発性が問題である従来の電解質の代替として期待が高まっ

ており、イオン液体の重要性は高まる一方である。イオン液体は、構成しているアニオンとカチオンの組み合わせで粘性や極性などの物性をチューニングすることができ、オーダーメイド性が高いと言える。しかし、そもそもイオン性化合物はアニオンとカチオンとの間に非常に強いクーロン引力が働くため、2価以上の電荷をもつイオン液体の報告例は皆無に等しい。実際、これまでに報告さ

れているイオン液体のほとんどは電荷が1個のイオンから成っており、分子設計のバリエーションを制限していることになる。

分子設計のバリエーションの一つとして、イオン液体に電子受容能を付与する試みがある。これは、イオン液体の高い粘性のために電荷の輸送が遅いことに対する電池の電解質の性能を改善する目的として、イオン液体そのものに電荷(電子)担体の能力を付与するという考えに基づいている。

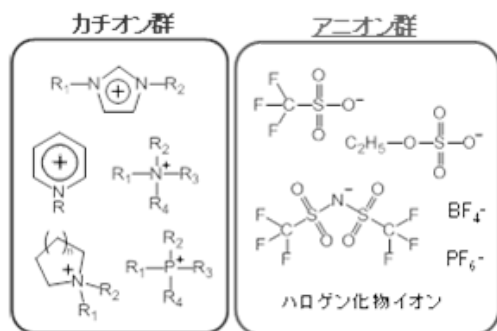


図1. イオン液体を構成するイオン。

## 2. 研究の目的

電子受容能を持つ2個のカチオンであるビオロゲンを骨格を持つイオン液体の合成の試みは1996年に初めに報告された(T. Hatazawa et al., Anal. Chem., 1996)。しかし、彼らのビオロゲン化合物の融点は64℃と、常温よりもずっと高温であった。次いで、ビオロゲン骨格を用いたイオン液体の創製が大野らのグループ(Electrochem. Soc. Proc., 1999)やShreeveらのグループ(Chem. Commun., 2003)、Saielliらのグループ(J. Mater. Chem., 2009)など、いくつかのグループで合成が行われたが融点は最も低くて44℃と、依然として常温よりも融点が高いビオロゲン化合物しか得られていないのが現状である。

前述の研究例のビオロゲン化合物は、ビオロゲンの非対称化とビオロゲンのアルキル側鎖のフッ素化により融点を低下させることに成功している。よって、これらを組み合わせることで、さらなる融点の低下が期待される。申請者は、これまで様々なイオン液体中における色素-ビオロゲン連結化合物の光誘起電子移動反応を観測し、イオン液体のアニオンと連結化合物の電荷分離状態(カチオンラジカル)との間の相互作用を解析してきた。その結果、そのカチオンラジカルとイオン液体のアニオンとのクーロン引力が顕著に働いていることを示唆する結果を得た。こ

のことから、イオン液体が作用させるクーロン引力は極めて大きいことが実験的にも明らかとなり、このクーロン力を弱める分子設計を実現できれば、イオン液体の設計に対して大きなブレークスルーとなることが考えられる。

そこで本研究では、ビオロゲンの常温溶融塩の実現のために、様々な分子設計を施して融点を調べた。さらに、側鎖置換基が及ぼす電子的影響についても調べた。また、得られた一部のビオロゲンイオン液体について、分光測定によるビオロゲンと対アニオンの相互作用の評価も行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 合成と分子設計

ビオロゲンの融点を下げ、常温で液体化させるためのビオロゲンの分子設計として、以下のビオロゲンを合成した。

- 1) アルキル側鎖にエーテル基を導入する
- 2) アルキル側鎖に枝分かれ構造を導入する
- 3) ビオロゲンを非対称化する

ビオロゲンは従来法もしくは既報(T. Hatazawa et al., Anal. Chem., 1996, R. Singh et al., Chem. Commun., 2003, V. Causin et al., J. Mater. Chem., 2009)を参考に合成を行った。

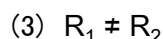
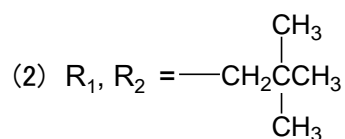
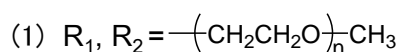
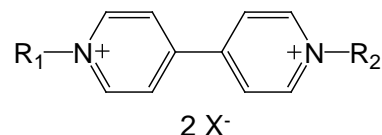


図2. ビオロゲンの構造。

### (2) 物性評価

得られたビオロゲンイオン液体の融点について、示差走査熱量分析計にて測定を行った。また、酸化還元特性はサイクリックボルタンメトリーによるアセトニトリル中での

測定を行った。

#### 4. 研究成果

まず(1)について、エチレングリコールユニット数を図中の  $n=1, 2, 3$  の3種類の対称ビオロゲンを合成し、示差走査熱量分析(DSC)によって融点を確認したところ、融点はいずれも摂氏70度以上であった。次いで、(2)についてイソペンタンを側鎖を持つビオロゲンを合成したが、この融点も摂氏114度であった。一方で、(3)について、炭素数が4と7のビオロゲン(図3)について対称型・非対称型の双方について検討した結果、C4とC7のビオロゲン(C4VC7)が融点摂氏53度と、低融点を示した。当初の予想であるエチレングリコールユニット間の流動性によって低融点化もしくは結晶化の阻害効果は、本系では活用できず、枝分かれ構造も立体反発によるアニオンとカチオンの接近を抑制できないことが分かった。一方で、ビオロゲンの低融点化のためには、非対称化が重要であることが分かった。

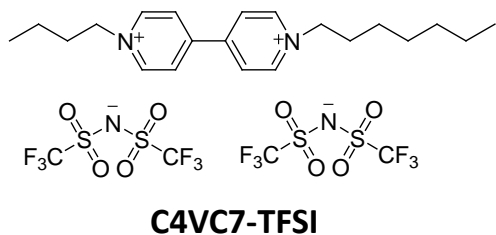


図3. ビオロゲンイオン液体C4VC7-TFSIの構造.

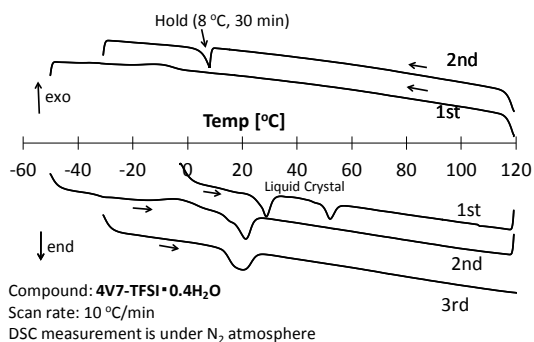


図4. C4VC7-TFSIのDSCサーモグラム.

しかし、融解状態から降温過程での温度可変UV-vis吸収スペクトル測定から、摂氏15度付近にスペクトルの急激な変化が観測された。これは、C4VC7の液体から固体への凝固過程に由来するものと考えられる。

図4に示すように、室温でのC4VC7-TFSI

はわずかながら色付いてはいるが白色固体である。一方で溶融すると褐色液体となる。この色の大きな変化は、ビオロゲンと対アニオンとの間の電荷移動相互作用で説明できる。このことから、C4VC7-TFSIの固体状態と溶融状態で、分子レベルでの構造変化が大きいことが示唆される。つまり、固体状態では、ビオロゲンと対アニオンの分子軌道が重なり合わないよう位置しており、ほぼ白色であると考えられる。一方で、溶融状態では分子運動のため、動的に分子軌道の重なりが生じたため、電荷移動相互作用を生じ、褐色を呈したものと考えられる。吸収スペクトル測定からも、溶融状態は可視域にブロードな吸収帯が生じており、定量的にも確認された。

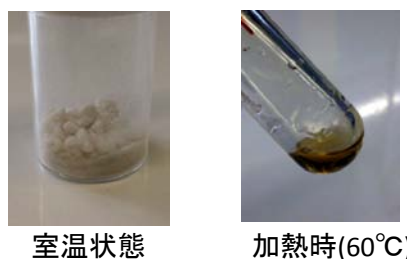


図5. C4VC7-TFSIの写真.

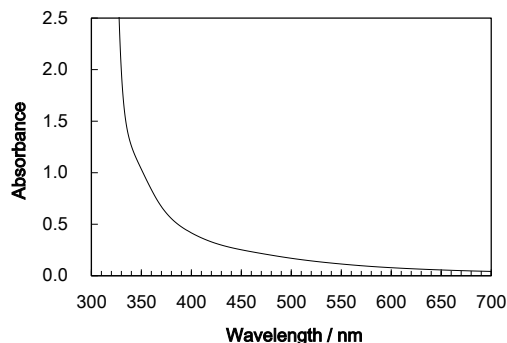


図6. C4VC7-TFSIの60°Cにおける吸収スペクトル。(光路長0.5mmセル使用)

室温で溶融状態のビオロゲンが得られなかったため、今後の比較として、これらのビオロゲンの側鎖がビオロゲン部位に与える電子的な影響を考察するために、アセトニトリル中でサイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定を行った。ビオロゲンの還元電位は、いずれの分子設計でほぼ変化はなく、ビオロゲン部位への電子的影響はないことが分かった。この情報をもとに、今後、無希釈のビオロゲン型イオン液体の電子物性について主に電気化学測定を通して評価す

る。また、本研究をさらに深めていき、ピオロゲン型イオン液体が応用できるような物性解明を続けているところである。

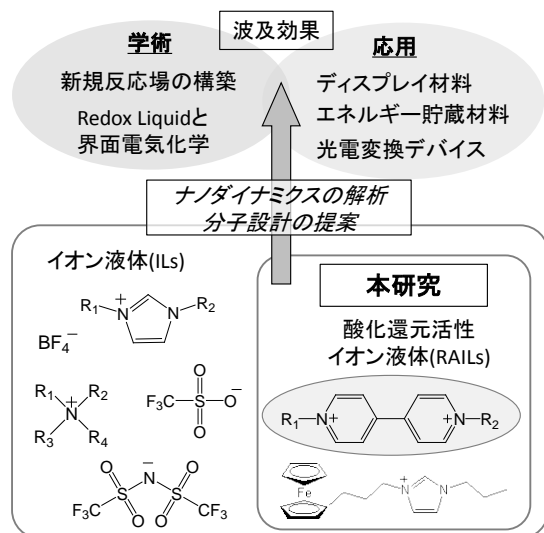


図 7. 今後の展望

## 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)

[学会発表] (計 2 件)

- 1) 古江祐太郎, 田原弘宣, 相樂隆正, “酸化還元活性なピオロゲン誘導体低融点溶融塩の合成と性質”, 電気化学会第 80 回大会, 2013 年 03 月 29 日～2013 年 03 月 31 日, 仙台
- 2) 古江祐太郎, 田原弘宣, 相樂隆正, オリゴエーテル鎖をもつピロゲンの電気化学, 第 58 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会, 2012 年 11 月 26 日～2012 年 11 月 28 日, 八王子

[その他]

ホームページ等

<http://www.ch.nagasaki-u.ac.jp/mol/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田原 弘宣 (TAHARA HIRONOBU)  
長崎大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：80631407