

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 23 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410157

研究課題名(和文) イオン液体はどのような溶媒か？反応エネルギー論にもとづくアプローチ

研究課題名(英文) Thermodynamic Approach on Chemical Reaction in Ionic Liquid

研究代表者

神崎 亮 (KANZAKI, Ryo)

鹿児島大学・理工学域理学系・准教授

研究者番号：50363320

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体中における銅(II)イオンのクロロ錯生成定数および錯生成反応熱は、DMFやアセトニトリルなど分子性液溶媒の範疇にあった。錯生成反応がエントロピー駆動であることなどを含め、金属の反応熱力学量だけを見ると、液体としての特異性からは予想外に、イオン液体は従来の有機溶媒と同様の振る舞いをする結論付けられそうである。一方、錯生成定数の陰イオン依存性が小さいことや、溶媒和錯体における塩化物イオンとの無熱的な配位子交換は、イオン液体中において特徴的であった。このことは、イオン液体において溶媒化学種が電荷を持つことによって第一溶媒和圏における溶媒化学種間相互作用が大きいことに起因する。

研究成果の概要(英文)：Chloro complex formation constants and the heats of complexation of copper (II) in ionic liquids lie within them in conventional molecular solvents such as DMF and acetonitrile. In addition, the entropy term was found to be the driving force of the complexation. They indicate that the complexation mechanism in ionic liquids is similar to that in the conventional liquids, despite their uniqueness as a solvent. On the contrary, minor solvent dependence of the complexation constants and athermal ligand exchange of the solvate are interestingly observed in ionic liquids. This will be attributed to the fact that the solvent species in ionic liquids have a negative charge that causes a significant inter-ligand interaction in the primary solvation shell.

研究分野：分析化学

キーワード：イオン液体 反応熱力学 分光光度滴定 カロリメトリー

## 1. 研究開始当初の背景

電解質のうち、融点が低く、常温で液体となっているものをイオン液体と呼ぶ。イオン液体は陽イオンと陰イオンのみからなる溶媒であり、水・有機溶媒に次いで第3軸を与える新しい分離反応場として注目されている。イオン液体の特徴として最初に受け入れられたのは、液体中における微視的な不均一構造の形成である。ここでは、イオン液体のX線散乱測定、気相イオン液体の分子軌道計算、および分子動力学(MD)シミュレーションが威力を発揮し、イオン液体が極性ドメインと無極性ドメインに微視的に自発分離していることが示された(Lopes et al., 2006)。一方、イオン液体中の反応については、分離媒体や燃料電池への応用などから、酸塩基平衡が早くから注目された。Angellらは、イオン液体を構成するイオンの水溶液中の酸塩基性が、そのイオン液体の性質と関係することを見出した(Angell et al., 2003)。しかしながらイオン液体中でガラス電極が機能しないため、これを実験的に証明することは難しいとされてきた。我々は2007年、水素電極を用いることにより、イオン液体中における反応熱力学量としては世界で初めてイオン液体中の自己解離定数を直接決定した。さらに酸解離平衡の反応エンタルピー $-DH^\circ$ ・エントロピー $-DS^\circ$ を測定したところ、これらは水溶液中とは全く異なることを見出した。例えば酢酸の酸解離定数はイオン液体硝酸エチルアンモニウム(EAN)中で水溶液中とほとんど同じであるが、水溶液中ではエントロピー支配であるのに対しEAN中ではエンタルピー支配であり、反応メカニズムに大きな違いがある。このことは、「イオン液体中では溶媒が荷電粒子である」イオン液体が高い溶媒構造性を持つ」ことの特性をクリアに示すものとして解釈された。つまり、イオン液体中ではこういったイオン液体独特の性質が反応を支配しており、構成イオンの水溶液中の性質からはその反応性を予測し得ないことが、反応熱力学測定から定量的に示されたのである。

## 2. 研究の目的

このような、これまでにない液体であるイオン液体中を分離反応場として考えるとき、金属イオンがどのような反応性を持つか、次の大きな疑問となる。例えばイオン液体中において金属イオンは、(a) 溶媒陰イオンによって溶媒和され、静電的相互作用によって大きく安定化されているかもしれないし、あるいはイオン液体を構成する陰イオンは一般的に非配位性のイオンが用いられるため、逆に(b) 親和性の高くない陰イオンに囲まれることによって反応性が高まっているかもしれない。ところが、イオン液体中における金属イオンの反応メカニズムや溶質の溶存状態について、実験的・定量的にはほとんど解明されていない。この状況を打破するには、イオンの関与する反応の熱力学諸量を実験的に決定することが最も直接的で有効な方法である。そこで我々はこれまでの経緯から、金属イオンの錯生成反応をプローブとすることで、

イオン液体中におけるイオンの反応性を調べることを着想した。すなわち、金属イオンとハロゲン化物イオンのイオン対生成反応の平衡定数(すなわち反応自由エネルギー変化)反応エンタルピー変化およびエントロピー変化を決定し、水や有機溶媒と比較する。これにより、イオン液体が反応媒体としてどのような性質を持つのか、エネルギー論的な観点から定量化することができる。方法論としては、実際には1970年~1990年代に有機溶媒の性質を明らかにするためにその有用性が確立されたものである。

イオン液体は非水電解液として、二次電池や燃料電池、太陽電池といった電気化学デバイスへの応用が大いに期待されている。しかしながら応用研究が先行し、基礎研究が追従できていないのが現状である。我々は電解質溶液をDebye-Hückel理論のような無限希釈を出発点とした考え方に基いて理解している。しかしイオン液体は、見方を変えると超高濃度の電解質溶液の極限である。このような新しい反応場を理解するキーワードは、実効イオン強度や酸塩基性、溶媒和自由エネルギーといった分析化学分野がプレゼンスを示すべき領域にある。本研究課題は、イオン液体の広範な産業利用のために分析化学が資することのできる分野である。

イオン液体の基礎研究の黎明を担ってきたのは、計算化学(EPSR、RMC、MD、分子軌道法など)や分光学(X線・中性子散乱)によるものである。これらによって、イオン液体の構造学的な特徴は少しずつ明らかになってきた。しかしこれらの手法は常に熱力学的な情報の裏づけが必要であるし、また構造論的手法はエネルギー論的描像とは結びつきにくい。反応熱力学的手法に立脚した研究結果は、構造学の分野からも常に希求されている。我々のこれまでの成果はこの意味で重要性を認識されており、国内外で幅広い分野から本研究課題へ高い注目・関心が集まっている。

## 3. 研究の方法

本研究課題では、イオン液体の溶媒としての性質を明らかにする方法として、溶質として金属イオンを用い、錯生成反応を通してその反応性や溶媒和状態を明らかにする。具体的には、分光光度法、電位差滴定法、および滴定カロリーメトリーによって錯生成反応に伴う反応熱力学パラメータを直接決定し、金属イオンの反応性におよぼすイオン液体の溶媒効果をエネルギー論的な観点から定量化する。

既に述べたとおり、これは実証性が確立された方法論であるが、イオン液体に関しては実験上の問題などにより適用された例はほとんど無い。イオン液体は従来の有機溶媒と異なり、(1) 反応溶媒として利用できるだけ大量に合成することが一般的に難しい、(2) 粘度が高い、(3) 不純物の除去が難しいといった理由による。本研究課題では、以下に示すような、これら実験技術上の課題の克服も含まれている。

分光光度法：遷移金属イオンの錯生成定数の決

定において、分光光度滴定法は強力な手段であるが、フローセルを用いる従来法は適用できない。既報では、Gaillardらがバッチ法による分光光度測定（例えば Georg et al., 2010 など）によって生成定数を決定した例はあるが、この方法は誤差が大きく、実際にフィッティングもあまり良くない。本研究では、測定セルに 1 cm<sup>3</sup> の被滴定溶液を加え、これに微量の滴定剤を直接加えながら、スペクトル変化を測定する。この方法は湿度制御や攪拌などの問題があるが、精度良く錯生成定数を決定するためには欠かせない。

熱量滴定法：熱量滴定法は反応エンタルピーを直接的に決定することができる。平衡定数と反応エンタルピーから、反応エントロピーが得られる。熱量滴定法は発生した反応熱流束を完全に制御しつつ数十 mK の温度差の経時変化を追跡する繊細な測定法である。示差走査熱量測定（DSC）のような物性試験とは異なり、実際に反応を起こすだけの相当量の溶媒が必要となるため、応募者は既にある程度少量化した反応セルを設計する。本研究開始時点では、イオン液体中における錯生成反応エンタルピーをカロリメトリーによって測定した例は見当たらず、挑戦的な課題であったが、2016 年に、Melchior らが実施し、残念ながら世界で最初の測定は逃した。しかしながら、反応メカニズムをエネルギー論的に定量化するための鍵となる測定法であることには変わりなく、データの蓄積が必要である。

測定対象となる金属イオンには、関心の高い 2 価遷移金属イオン Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、および Cu<sup>2+</sup> を選ぶ。結果として、銅(II)イオンについては純度の高いトリフルオロメタンスルホン酸塩 Cu(TfO)<sub>2</sub> が市販されているので、測定開始も早くデータも集まったが、それ以外の金属イオンについてはこの報告書執筆時点では進行中である。イオン液体としては、金属イオンの反応性に最も影響を与えらると思われる構成陰イオンの依存性を調べるため、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩 C<sub>4</sub>mim + X<sup>-</sup> (X<sup>-</sup> = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、TfO<sup>-</sup>、および Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup>; ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド) を選択する。

#### 4. 研究成果

図 1 に、イオン液体 C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub>、C<sub>4</sub>mimTfO、および C<sub>4</sub>mimTf<sub>2</sub>N 中における銅(II)クロロ逐次錯生成定数 log K<sub>n</sub> を、他のドナー性非水溶媒 DMF (N,N-ジメチルホルムアミド)、AN (アセトニトリル)、PC (プロピレンカーボネート) および DMSO (ジメチルスルホキシド) 中の値と共に示す。これら有機溶媒中と同様、クロロ錯生成反応は最終的にテトラクロロ錯体 [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> まで進み、その錯生成定数は、これら有機溶媒中における値の範囲内に収まっていることが分かる。液体としての特異性からは予想外に、金属イオンへの溶媒和は、従来の非水溶媒と同程度と結論付けられる。

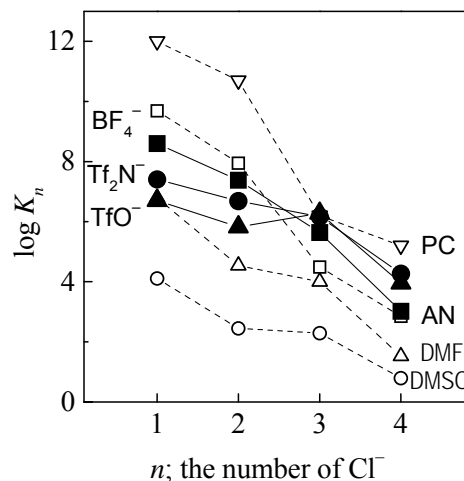


図 1 イオン液体および各種非水溶媒中における銅(II)イオンの逐次クロロ錯生成定数。

さらに、今回のイオン液体中では、溶媒依存性は非水溶媒ほどに大きくないことも分かる。従来の非水溶媒の多くは酸素または窒素配位であり、溶媒和錯体中においては溶媒間の干渉は小さく、溶媒和錯体の中心金属イオンの反応性は溶媒のドナー数によって説明された。一方、イオン液体中においては銅イオンへの溶媒和している陰イオンが負電荷を持っており、このことが錯体の安定性において支配的であることをうかがわせる。

塩化物イオン配位数(n)増加に伴う逐次錯生成定数の減少は、塩化物イオンの電荷によって銅(II)イオンのルイス酸性が低減することによる。C<sub>4</sub>mimTfO 中および C<sub>4</sub>mimTf<sub>2</sub>N 中では n = 3 においてやや不連続性を示した。このことは非水溶媒中でも一般的に観測され、6 配位の溶媒和錯体から 4 配位の最終生成錯体 [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> への構造変化、あるいは錯体の形式電荷の変化と考えられている (Ishiguro, et al., 1985 など)。一方、C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub> 中では n に対してなだらかに減少した。これは、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> がかなり等方的なイオンであり、塩化物イオンと逐次的に交換するためと考えられる。すなわち、C<sub>4</sub>mimBF<sub>4</sub> 中における溶媒和錯体は [Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> であり、電荷の変化を伴わないまま、テトラクロロ錯体へと順次、イオン交換が行われたのであろう。この予想については現在、高エネルギー X 線を用いた分光学的測定による裏づけを予定している。

C<sub>4</sub>mimTfO 中においては、クロロ錯生成熱力学量を調べた。逐次生成ギブスエネルギー -ΔG° (ΔG° = -RT ln K<sub>n</sub>)、エンタルピー -ΔH° およびエントロピー -ΔS° (TΔS° = ΔH° - ΔG° プロット) について図 2 に示す。C<sub>4</sub>mimTfO は、今回調べたイオン液体の中では逐次錯生成定数 (すなわち ΔG°) の n 依存性が大きい方であったが、ΔH° はこれよりも大きい n 依存性を示しており、TΔS° による相殺することによって、ΔG° の n 依存性は見かけ上低減されていることが分かる。このいわゆるエンタルピー - エントロピー補償

効果は、錯体の構造変化が錯生成反応に影響していることを明快に示しており、錯生成定数のみからでは知りえない情報である。詳細な議論は省略するが、似た構造を持つイオン液体中における  $Zn^{2+}$  の溶媒和構造 (Zhen, et al., 2015) などから、 $C_4mimTfO$  中における  $Cu^{2+}$  は、 $C_4mimBF_4$  中と同様、4 配位錯体  $[Cu(TfO)_4]^{2-}$  を生成しているが、テトラクロロ錯体生成の過程で配位数の減少が起こり、結果として逐次生成エンタルピーとエントロピーには全配位数依存性が現れたと結論付けた。この系についても、分光学的測定による裏づけを予定している。 $C_4mimBF_4$  および  $C_4mimTfO$  中の結果からは、テトラクロロ錯体  $[CuCl_4]^{2-}$  生成へ向けて第一溶媒和圏における溶媒和数に劇的な変化が起こらないことが、イオン液体の特徴の一つであることが浮かび上がる。その一方で、 $C_4mimTfO$  中における錯体のエントロピーの  $n$  依存性からは、その錯生成反応の推進力が溶媒和圏から脱離した溶媒が獲得する自由度 (エントロピー的な効果) であることも示された。これは従来溶媒と同様であり、溶液中における金属イオンと溶媒の相互作用の本質はかなり似ていることも示唆された。

$C_4mimTf_2N$  中においては、興味深い結果を見出した。すなわち、 $C_4mimBF_4$  および  $C_4mimTfO$  中では拡散律速過程であった  $[CuCl]^{+}$  および  $[CuCl_2]$  生成過程において、分～時間オーダーの遅い反応が見出された。 $Tf_2N$  は  $C_1$  および  $C_2$  と呼ばれる構造異性体を持ち、配位原子 (酸素) 間距離や双極子モーメントに自由度を持つ。実際、 $C_4mimTf_2N$  中における溶媒和  $Li^{+}$  において異性化反応が見出されている (Umebayashi, et al., 2010 など) ので、この反応も  $Cu^{2+}$  に配位している  $Tf_2N$  の構造異性化が関係していると考えているが、再現性の問題で本課題の期間中に結論できなかったのは残念である。

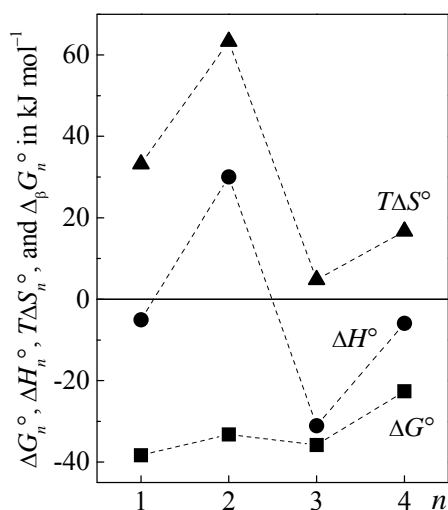


図2  $C_4mimTfO$  中における銅 (II) イオンの逐次クロロ錯生成熱力学量。

## 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5件)

1. Ryo Kanzaki, Hitoshi Kodamatani, Takashi Tomiyasu, Hikari Watanabe, Yasuhiro Umebayashi, "A pH Scale for the Protic Ionic Liquid Ethylammonium Nitrate", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 6266-6269 (2016) 査読あり
2. Hikari Watanabe, Hiroyuki Doi, Soshi Saito, Masaru Matsugami, Kenta Fujii, Ryo Kanzaki, Yasuo Kameda, Yasuhiro Umebayashi, "Hydrogen bond in imidazolium based protic and aprotic ionic liquids", *J. Mol. Liq.*, 217, 35-42 (2016) 査読あり
3. Hikari Watanabe, Hiroyuki Doi, Soshi Saito, Koichiro Sadakane, Kenta Fujii, Ryo Kanzaki, Yasuo Kameda, Yasuhiro Umebayashi, "Raman Spectroscopic Speciation Analyses and Liquid Structures by High-Energy X-ray Total Scattering and Molecular Dynamics Simulations for N-methylimidazolium-Based Protic Ionic Liquids", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 89, 965-972 (2016) 査読あり
4. 神崎 亮, プロトン性イオン液体のpHと酸塩基性, *分析化学*, 64, 189-196 (2015) 査読あり
5. Tatsuya Umecky, Toshiyuki Takamuku, Ryo Kanzaki, Masaya Takagi, Eiji Kawai, Tomoya Matsumoto, Toshitaka Funazukuri, "Role of water in complexation of 1,4,7,10,13,16-hexaoxocyclooctadecane (18-crown-6) with  $Li^{+}$  and  $K^{+}$  in hydrophobic 1-ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid", *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 80, 401-407 (2014) 査読あり

[学会発表](計3件)

1. 神崎 亮, 台場 輝, 富安 卓滋, 児玉谷 仁, "プロトン性イオン液体 - 硝酸エチルアンモニウム - 中における pH 標準", 第39回溶液化学シンポジウム, 2016年11月9日-11日, 産業技術総合研究所(茨城県つくば市)
2. Ryo Kanzaki, "Thermodynamic Approach on Chemical Reaction in Ionic Liquid", CALCON 2016, 2016年7月31日-8月4日, ハワイ(米国)
3. Ryo Kanzaki, "Chloro Complex Formation of Copper (II) in 1-Butyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids", 34th International Conference on Solution Chemistry, プラハ(チェコ共和国), 2015年8月30日-9月3日

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

神崎 亮 (KANZAKI Ryo)

鹿児島大学理工学域理学系・准教授

研究者番号: 50363320