

<解説>

イオン液体の低 Q ピークと不均一液体構造

新潟大学大学院自然科学研究科 渡辺日香里, 梅林泰宏

イオンのみからなり室温で液体のイオン液体は、機能面では難燃性、不揮発性および導電性といった特徴を持つ。一方、液体や溶液としては、従来無機溶融塩に疎水性を導入したと見ることができ、実際、疎水性の非極性部位と親水性（イオン性）の極性部位がそれぞれドメインを形成しナノスケール相分離構造をとり、比較的長いアルキル鎖を持つイオン液体の中性子・X 線散乱には低 Q ピークと呼ばれる特徴的なピークが現れる (Q : 散乱ベクトル)。ナノスケール相分離構造について、これまで実験および理論的な計算の両面から議論されており、どこまで明らかになったか、最近の著者らの研究とともに紹介したい。

1. はじめに

イオン液体は、イオンのみからなり室温で液体である。プロトンの有無で非プロトン性、プロトン性と溶媒和されたイオンとその対イオンからなる溶媒和イオン液体、無機イオン液体の4種に分類される [1]。低融点、難燃性や不揮発性および導電性といった従来の分子性液体とは異なる興味深い物理化学的性質を持つ。イオン液体を構成する有機陽イオンは、多くの場合、エントロピー的に融点低下に寄与するよう比較的長いアルキル鎖が非対称に導入されており、イオン液体の物性理解には、その配座や液体構造が重要な鍵を握る。イオン液体の特異的な液体構造として、ナノスケール相分離と呼ばれるアルキル鎖非極性部位とイオン部極性部位がそれぞれ凝集した不

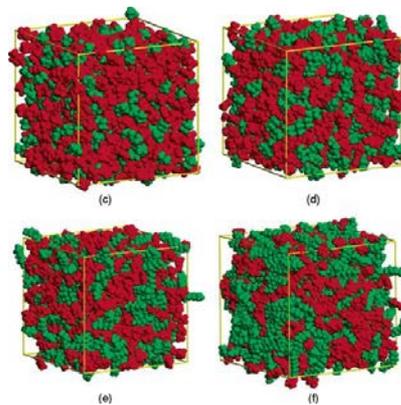


図 1. (c) $[C_2mIm][PF_6]$, (d) $[C_4mIm][PF_6]$, (e) $[C_6mIm][PF_6]$ および (f) $[C_8mIm][PF_6]$ スナップショット [ref 3] 緑と赤は、それぞれ非極性、極性ドメイン

均一な液体構造をとることが知られている。液体構造の研究には中性子・X 線散乱実験が有用であり、Bradley らは比較的長いアルキル鎖をもつ 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム塩 ($[C_nmIm]$) の結晶および液晶の熱挙動を調べ、X 線回折で低角

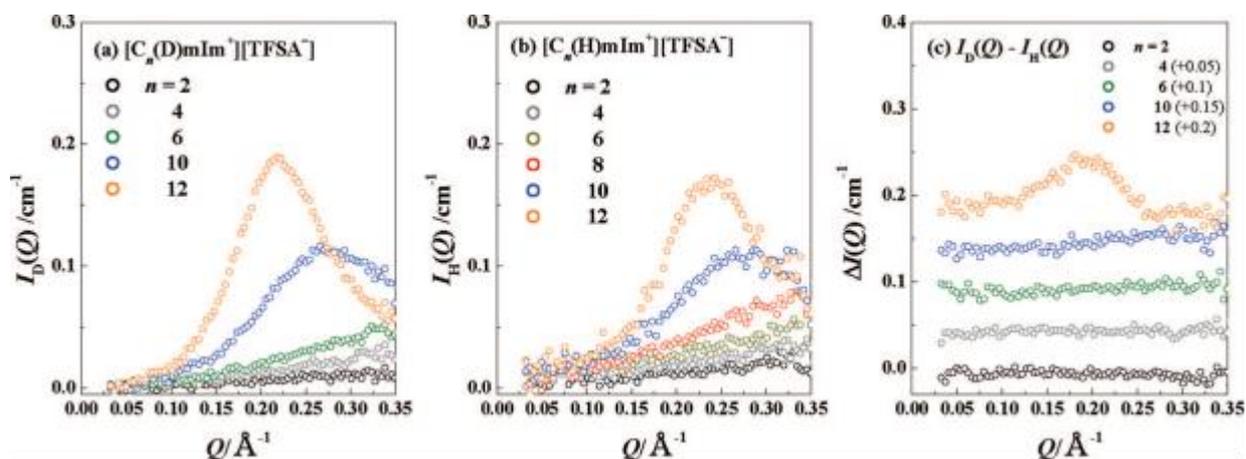


図2. (a) $[C_n(D)Im][TFSA]$, (b) $[C_n(H)Im][TFSA]$ のSANSパターン $I(Q)$ および(c) $\Delta I(Q)$ [ref 13]

領域にピークが現れることを見出した [2]。図 1 に示すように、Lopes と Padua が分子動力学(MD)シミュレーションより、比較的長いアルキル鎖をもつイオン液体では、不均一なナノ相分離構造をとることを明らかにした [3]。Triolo らはイオン液体 $[C_n mIm]Cl$ のX線回折でアルキル鎖 $n > 4$ で $Q = 0.3-0.5 \text{ \AA}^{-1}$ の低 Q 領域にピークが現れ、アルキル鎖が長くなるにつれ、ピーク位置が低 Q 方向にシフトすることを見出した [4]。以下では、このピークを低 Q ピークと呼ぶ。Triolo らは $[C_n mIm]$ と陰イオンのヘキサフルオロリン酸イオン PF_6^- からなるイオン液体のX線回折で現れる低 Q ピークが不均一構造のサイズに起因するとし、このサイズを見積るとともに、ミセル様構造をとると提案した [5]。Hardacre らは中性子小角散乱実験を経験的ポテンシャル構造最適化(EPSR)により解析し、低 Q ピークは不均一構造のサイズを反映する長距離相関ではなく、陽イオンの異方性によるアルキル鎖に沿うイオンの第二配位圏から生じるとした [6]。Margulis らはMDシミュレーションからX線構造因子をイミダゾリウム環やアルキル鎖の寄与に分割し、低 Q ピークの領域にはアルキル鎖間相関がほとんどなく、アルキル鎖が低 Q ピークに直接寄与しないことを明らかにした [7]。

一方、Atkin らはプロトン性イオン液体である

硝酸アルキルアンモニウムでは、アルキル鎖が4以下でも低 Q ピークが現れることを報告した [8]。われわれは、X線散乱実験とMDシミュレーションを組み合わせ、硝酸アルキルアンモニウムの液体構造を解析し、アンモニウムと硝酸イオン間の歪んだ水素結合を見出した。さらに、低 Q ピークの分子論的起源について考察し、後述する非プロトン性イオン液体と同様の結論を得た [9, 10]。

Atkin らは、硝酸エチルアンモニウム (EAN) にヒドロキシ基(-OH)を導入した硝酸エタノールアンモニウム (EtAN) について調べ、EtANでは-OHがアルキル鎖同士の会合を阻害し、ドメインが小さくなるとした [11]。アルキルアンモニウム系プロトン性イオン液体はナノ相分離構造を形成するが、組み合わせる陰イオンの塩基性で水素結合の強さが大きく異なる。Atkin らはアルキルアンモニウムと種々の陰イオンからなる一連のプロトン性イオン液体の液体構造を調べ、水素結合の距離と角度に基づいて巨視的物性を分類した [12]。低 Q ピークの帰属およびナノ相分離構造について多くの議論が行われた。本稿では、非プロトン、プロトン性イオン液体、そして最近、著者らが提案している擬プロトン性イオン液体の低 Q ピークおよびナノ相分離構造について紹介する。

2. 非プロトン性イオン液体のナノ相分離構造

イオン液体の不均一構造に関する報告のほとんどは非プロトン性イオン液体についてである。著者らは、藤井や高椋らと共同で $C_n\text{mIm}$ とビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$: TFSA) からなる非プロトン性イオン液体について、H/D 同位体置換中性子小角散乱実験(SANS)を行い、低 Q ピークを与える要因を調査した [13]。図2に、アルキル鎖水素が軽水素および重水素とその差をとったSANSパターンを示す。図から明らかなように、軽水素と重水素試料の差を取ると低 Q ピークが消失する。 $\Delta I(Q) = I_D(Q) - I_H(Q)$ には、アルキル鎖が関与する相関、すなわち、アルキル鎖-アルキル鎖、アルキル鎖-イミダゾリウム環、アルキル鎖-TFSA 間の相関が含まれる。つまり、 $\Delta I(Q)$ での低 Q ピーク消失は、低 Q ピークはアルキル鎖が関与する相関を含まれないことを示唆する。より詳細な解析するために、新たに $S^{Q_{\text{peak}}}(r)$ を考える。よく知られているように、X線構造因子 $S(Q)$ と動径分布関数 $G(r)$ は互いにフーリエ変換の関係にある。 Q_{peak} を低 Q ピークのピーク位置とし、与えられた Q_{peak} における $S(Q_{\text{peak}})$ の積分最大距離 r を変化させて積分し、 r の関数としたものが $S^{Q_{\text{peak}}}(r)$ であり、低

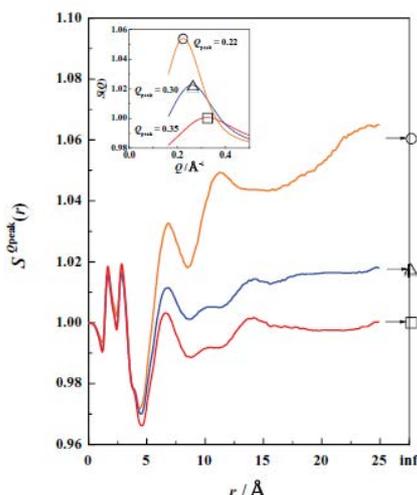


図3. $[C_n\text{mIm}][\text{TFSA}]$ の $S^{Q_{\text{peak}}}(r)$ ($n = 8$ (赤), 10 (青), 12 (橙)) [ref 13]

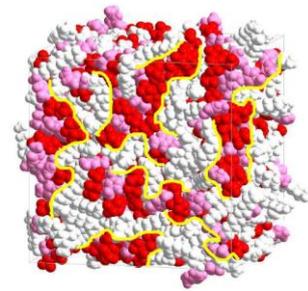


図4. $[C_{12}\text{mIm}][\text{TFSA}]$ のスナップショット。ピンク、白および赤は、それぞれイミダゾリウム環、アルキル鎖および陰イオン。黄色線はドメインを強調するため描画

Q ピークがどのような空間スケールで増加するかを表す。図3からわかるように $r = 5-8 \text{ \AA}$ および $12-15 \text{ \AA}$ の領域で $S(Q_{\text{peak}})$ の強度が増大し、この2つの領域が低 Q ピークを与える空間スケールであり、 15 \AA 以上の長距離の液体構造は寄与しない。しかし、 $n = 12$ のみ $r = 15 \sim 20 \text{ \AA}$ で $S(Q_{\text{peak}})$ の強度が増大し、この空間スケールも低 Q ピークに寄与する。分子論的要因を明らかにするために MD シミュレーションの助けを借りる。MD シミュレーションより分子間の差動径分布関数 $r^2[G(r) - 1]$ を陽イオン-陽イオン、陰イオン-陰イオン、陽イオン-陰イオンに分割することができる (図6)。 $r = 5-8 \text{ \AA}$ の領域は最近接同符号イオン間、つまり、陽イオン-陽イオンおよび陰イオン-陰イオン間の密度が疎な領域、 $r = 12-15 \text{ \AA}$ は第2層の陰イオン-陰イオン相関の密度が疎な領域に対応する。すなわち、会合したアルキル鎖を收容するため、これら2つの疎な密度を与える空間スケールで液体構造が変化し、低 Q ピークを与えることがわかる。

図4に MD シミュレーションから得られたスナップショットを示す。イミダゾリウム環をピンク、TFSA を赤、アルキル鎖を白に着色している。図から分かるようにミセル様構造というよりもチャンネル構造のような不均一な液体構造である。

3. プロトン性イオン液体のナノ相分離構造

プロトン性イオン液体は水素結合性のため、陽イオン-陰イオン間の相互作用や液体構造が非プロトン性イオン液体と異なる。非プロトン性とプロトン性イオン液体の比較は、水素結合によるイオン間相互作用の変化が低 Q ピークやナノ相分離構造にどう影響するかを調べるのに都合が良い。

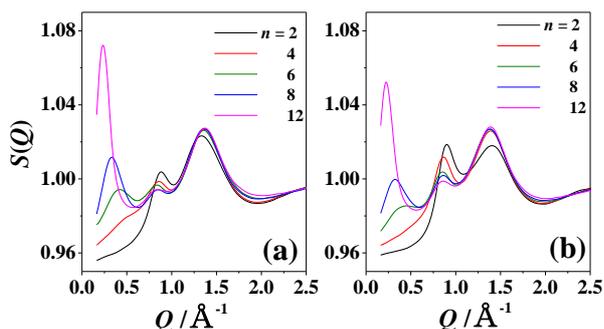


図5. (a) $[C_n\text{HIm}][\text{TFSA}]$, (b) $[C_n\text{mIm}][\text{TFSA}]$ のX線構造因子

図5にプロトン性イオン液体 $[C_n\text{HIm}][\text{TFSA}]$ と $[C_n\text{mIm}][\text{TFSA}]$ の $S(Q)$ を示す。プロトン性イオン液体は非プロトン性イオン液体に比べ、 $n=4$ 以上のアルキル鎖長で低 Q ピークに相当するショルダーが現れ、対応する非プロトン性イオン液体に比べ、低 Q ピークの強度が大きい。 $S^{Q_{\text{peak}}}(r)$ では、非プロトン性イオン液体同様に、 $r = 5\sim 8$ Åおよ

び $r = 12\sim 15$ Åの空間スケールの液体構造が低 Q ピークを与える。水素結合が加わるにもかかわらず、非プロトン性イオン液体と同じ空間スケールの液体構造が低 Q ピークを与えることは興味深い。MDシミュレーションから得られる陽イオン周りの陰イオンの空間分布関数では、非プロトン性イオン液体では N -メチル基近傍に陰イオンが分布し、プロトン性イオン液体ではイミダゾリウムNH近傍に分布する。NH基近傍の陰イオンが利用できる空間は、 N -メチル基のそれより広く、最近接陰イオン間相関は、非プロトン性イオン液体に比べ、プロトン性イオン液体では僅かに短距離側にシフトする。この実空間における密度揺らぎの僅かなシフトが低 Q ピーク強度に寄与し、結果としてプロトン性イオン液体の低 Q ピークは非プロトン性に比べ強く現れる。言い換えると、プロトン性イオン液体の強い低 Q ピークは、水素結合により強い陽イオン-陰イオン間相互作用ではなく、主として陰イオンに基づくアルキル基が利用できない空間、すなわち、排除体積の小ささを反映する。

4. 擬プロトン性イオン液体のナノ相分離構造

$C_1\text{Im}$ と酢酸 $C_1\text{COOH}$ の等量混合物は有意なイオン導電率をもち、プロトン性イオン液体であると考えられてきた。われわれは、等量混合液体中には電気的中性分子しか存在しないことを明らかにし、このような液体を擬プロトン性イオン液体と呼んでいる。 N -アルキルイミダゾール $C_n\text{Im}$ およびアルキルカルボン酸 $C_m\text{COOH}$ の両方のアルキル鎖長を変化させX線散乱実験を行なった。 $[C_n\text{Im}][C_1\text{COOH}]$ および $[C_1\text{Im}][C_m\text{COOH}]$ いずれも低 Q ピークが現れ、アルキル鎖が長くなるにつれて、低 Q 側にシフトしながらピーク強度が増大し、ナノ相分離構造が示唆された。 $S^{Q_{\text{peak}}}(r)$ では、低 Q

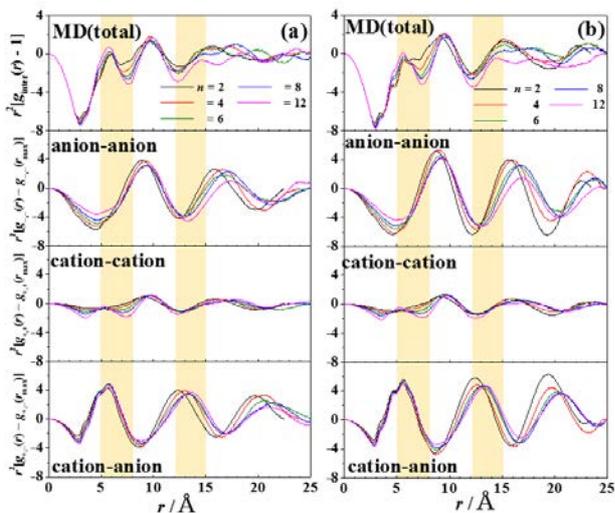


図6. MDシミュレーションから得た(a) $[C_n\text{HIm}][\text{TFSA}]$, (b) $[C_n\text{mIm}][\text{TFSA}]$ の部分差動径分布関数

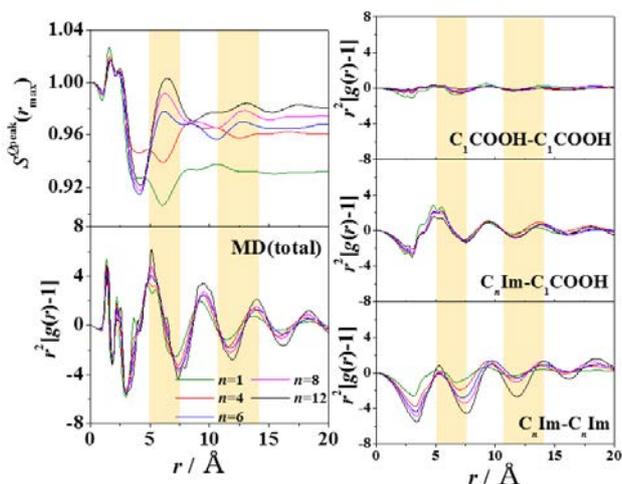


図7. 擬プロトン性イオン液体の $S^{Q_{peak}}(r_{max})$ および部分差動径分布関数

ピーク強度に寄与する空間スケールは $[C_n\text{Im}][C_1\text{COOH}]$ および $[C_1\text{Im}][C_m\text{COOH}]$ いずれも $r = 5 \sim 7.5 \text{ \AA}$ および $r = 11 \sim 14 \text{ \AA}$ である。MD シミュレーションより得られた $r^2[G(r) - 1]$ をみると、 $[C_n\text{Im}][C_1\text{COOH}]$ では、 $C_n\text{Im} - C_n\text{Im}$ 間相関、 $[C_1\text{Im}][C_m\text{COOH}]$ では、 $C_m\text{COOH} - C_m\text{COOH}$ 間相関でアルキル鎖長に伴う密度揺らぎの振幅が大きく、低 Q ピークへの寄与が大きい。イオン液体では非プロトン性、プロトン性に依らずアルキル鎖を持たない陰イオン間相関が低 Q ピークに寄与するが、擬プロトン性イオン液体では、アルキル鎖を持つ化学種間相関が低 Q ピークを与えることは興味深い。

5. おわりに

Castner らは、陽イオンが4級アンモニウムおよびホスホニウム系について低 Q ピークが陰イオン-陰イオン間や陽イオン-陽イオン間相関といった同符号イオン間相互作用によると述べている [14, 15]。最近、Margulis らはホスホニウム系イオン液体で現れる低 Q ピークの温度依存性についてMDシミュレーションより解析した [16, 17]。藤井らは、低 Q ピークの温度依存性から、低 Q ピークを与える要因は最近接陰イオン間相

関とし、アルキル鎖 $n = 12$ ではそれに加えてアルキル同士の会合も起因することを明らかにした [18]。液体構造の温度依存性から不均一構造形成に関するエンタルピーやエントロピーの寄与を考察できる。イオン液体の不均一構造形成と水中の疎水性相互作用に基づく構造生成との類似や相違について明らかにされつつある。

一方、擬プロトン性イオン液体では、Grotthuss機構に似た特異的プロトン伝導が働き、ナノ相分離構造をもつ擬プロトン性イオン液体中では極性ドメイン内でのみ特異的プロトン伝導が起きる。これは、プロトンチャンネル構造のモデルとして期待でき、不均一構造が巨視的輸送物性にもたらす影響は今後さらなる研究が必要だろう。

参考文献

- [1] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.*, **2012**, *154*, 9-27.
- [2] A. E. Bradly, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuysen, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, 629-635.
- [3] J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3330-3335.
- [4] A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif, E. D. Cola, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 4641-4644.
- [5] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo, E. D. Cola, *Chem. Phys. Lett.*, **2008**, *457*, 362-365.
- [6] C. Hardacre, J. D. Holbrey, C. L. Mullan, T. G. A. Youngs, D. T. J. Bowron, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *133*, 074510.
- [7] H. V. R. Annapureddy, H. K. Kashyap, P. M. D. Biase, C. J. Margulis, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*, 16838-16846.
- [8] R. Atkin, G. G. Warr, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *14*, 4164-4166.

- [9] Y. Umebayashi, W. Chung, T. Mitsugi, S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, T. Takamuku, R. Kanzaki, S. Ishiguro, *J. Comput. Chem. Jpn.*, **2008**, *7*, 125-134.
- [10] X. Song, H. Hamano, B. Minofar, R. Kanzaki, K. Fujii, Y. Kameda, S. Kohara, M. Watanabe, S. Ishiguro, Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 2801-2813.
- [11] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 3237-3247.
- [12] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, R. Atkin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 4623-4627.
- [13] K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, Y. Kameda, S. Kohara, M. Kanakubo, M. Shibayama, S. Ishiguro, Y. Umebayashi, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *135*, 244502.
- [14] C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, H. K. Kashyap, E. W. Castner, C. J. Margulis, *J. Chem. Phys.*, **2011**, *134*, 064501.
- [15] H. K. Kashyap, C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, C. J. Margulis, E. W. Castner, *Faraday Discuss.*, **2012**, *154*, 133-143.
- [16] J. J. Hemant, H. K. Kashyap, C. J. Margulis, *J. Chem. Phys.*, **2014**, *140*, 111102.
- [17] J. J. Hemant, J. C. Araque, H. K. Kashyap, C. J. Margulis, *J. Chem. Phys.*, **2016**, *144*, 121102.
- [18] K. Fujii, S. Kohara, Y. Umebayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 17838-17843. *em. Phys.*, **2015**, *17*, 17838-17843.

<トピックス>

化学吸水性イオン液体の酸性ガス吸収特性

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門 牧野 貴至

イオン液体はイオンのみで構成される常温近傍以下に融点を持つ液体の塩である。不揮発性、難燃性など分子性溶媒にない特徴を持つだけでなく、イオンの組み合わせや置換基を変化させることで多様な化学物質を溶解できる。そのため、イオン液体は、分離媒体や化学反応媒体として、広く研究されている。本稿では、ガスとイオン液体が化学反応する化学吸水性イオン液体について、特に、酸性ガス（二酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物）吸収特性および吸収メカニズムに焦点を絞って、近年の研究の進展について紹介する。

1. はじめに

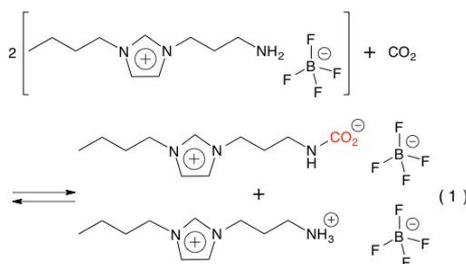
イオン液体はイオンのみで構成される常温近傍以下に融点を持つ液体の塩であり、不揮発性、難燃性、導電性など、従来の分子性溶媒にない特徴を持つ。一般に、イオン液体は、有機カチオンと有機もしくは無機アニオンから構成され、その組み合わせ、および置換基の変化により、物性を制御可能である。イオン液体の全容を理解し、その応用技術を開発するため、数多くのイオン液体が合成され、その熱力学物性、輸送物性、相平衡物性などが広く調べられている。

2000年に、イオン液体が多量のCO₂を吸収することが報告されてから[1]、イオン液体+ガス系の相平衡物性が研究されるようになった。当初は、ガスとイオン液体が反応しない物理吸収に関する研究が多数を占めていたが、近年は、ガスとイオン液体が反応する化学吸収に関する研究例が増えている。イオン液体の化学吸収特性や吸収メカニズムは、ガスと分子性溶媒の反応に関する既知の理論を応用できる部分もあるが、カウンターイオンとの相互作用などイオン液体特有の研究課題も存在するため、学術的に大変興味深い研究対象である。また、イオン液体が特定のガスを選択的かつ多量に吸収することを活かし、イオン液

体を分離媒体や化学反応媒体として用いる技術の研究開発が進んでおり、イオン液体の化学吸収を理解することは産業的にも重要な課題である。本稿では、酸性ガス、特に、二酸化炭素（CO₂）、二酸化硫黄（SO₂）、一酸化窒素（NO）の化学吸収に焦点を絞り、化学吸水性イオン液体に関する、近年の研究の進展について紹介する。

2. 二酸化炭素の化学吸収

イオン液体によるCO₂の化学吸収は、2002年に初めて報告された[2]。イミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖末端にアミノ基を導入したイオン液体（[C₃NH₂C₄im][BF₄]）であり、Scheme 1に示すように、CO₂と化学反応してカルバミン酸を生成した後、プロトンを放出して双性イオンとなる。放出されたプロトンは、未反応カチオンのアミノ基に付加してジカチオンを生成するため、分子性アミンと同じく、このイオン液体2分子で1分子のCO₂と反応する。



一方、アニオンにアミノ基を持つイオン液体として、アミノ酸系イオン液体がある。アラニンを用いた 4 級アンモニウム塩は、Scheme 1 のメカニズムと同様に、イオン液体と CO_2 が 2:1 で反応する[3]。これに対して、プロリンやメチオニンを用いた 4 級ホスホニウム塩は、Scheme 2 に示すように、イオン液体と CO_2 がほぼ 1:1 で反応することが報告されている[4]。

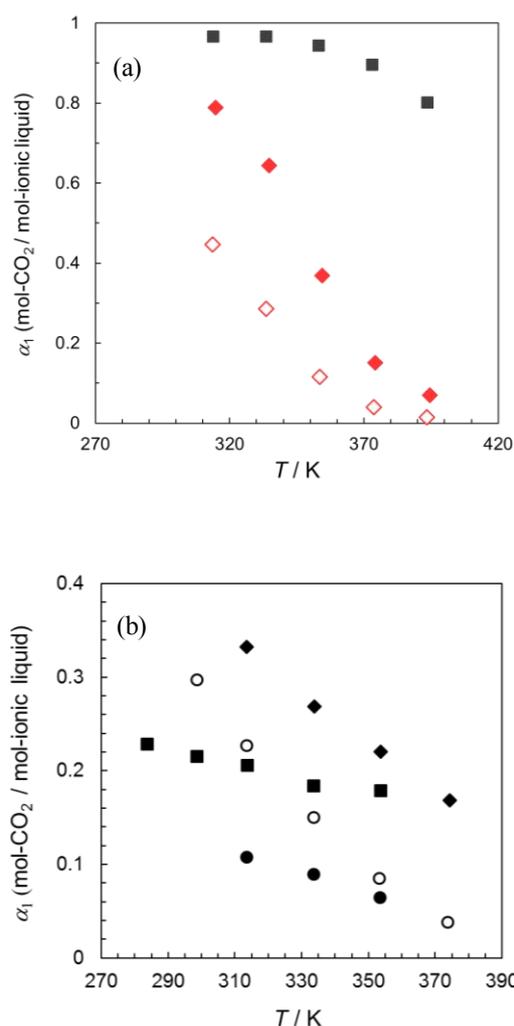
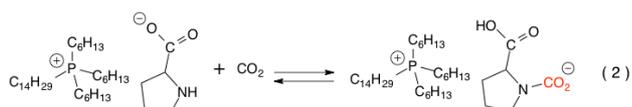


Fig. 1. 化学吸収性イオン液体への CO_2 溶解度の温度依存性 (CO_2 分圧 0.10 MPa). (a) ■, [P₄₄₄₄][Pro]; ◆, [EtHexDEAH][Tf₂N]; ◇, [EtHexDEAH][Tf₂N]. (b) ◆, [emim][AcO]; ○, [N_{122,60H}][AcO]; ■, [P_{444,12}][AcO]; ●, [N₁₂₂₇][AcO].

アミノ酸アニオンと CO_2 が反応して生成するカルバミン酸からプロトンが脱離したジアニオンが熱力学的に不安定であり、プロトンがアニオン内のカルボキシル基に移行するため、結果として、他のアミノ基を不活性化しないと推測されている。このように、アミノ酸系イオン液体は、従来の化学吸収液よりも高い CO_2 吸収量を示すが、カルバミン酸が高温条件下でも安定に存在するため、Fig. 1-(a)に示すように、 CO_2 吸収量の温度依存性が小さいという課題が存在する[5,6]。加熱により化学吸収液を再生する場合、温度依存性が小さいほど再生温度が高く、実用的に不利となる。

金久保らは、穏やかな温度域でも再生できる化学吸収性イオン液体の開発を目的として、Fig. 2 に示すような、ポリアミニウムをカチオンとするイオン液体を合成し、その CO_2 吸収特性について報告している[7]。ポリアミニウム系イオン液体と CO_2 の反応は Scheme 1 と同様であり、 CO_2 反応性を有するアミノ基 2 つにつき 1 つの CO_2 が吸収される (4 級化アミノ基は CO_2 に対して不活性である)。Fig. 1-(a)に、ポリアミニウム系イオン液体の CO_2 吸収量の温度依存性を示す。いずれのイオン液体も、アミノ酸系イオン液体である [P₄₄₄₄][Pro] (tetrabutylphosphonium proline) と比較して、温度依存性が大きく、40 °C で吸収した CO_2 の 8 割近くを、100 °C で放散している。ポリアミニウム系イオン液体が優れた温度依存性を示すメカニズムは明らかにされていないが、ポリアミンの一部のアミノ基がプロトン化されることで、他のアミノ基の塩基性が適切な強度に

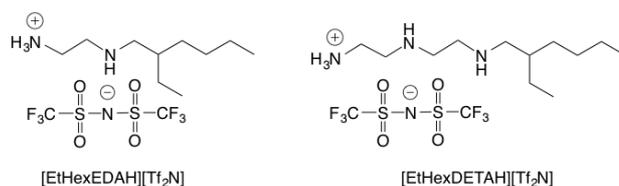
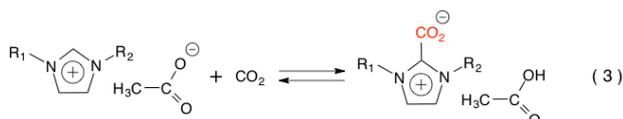


Fig. 2. ポリアミン系イオン液体の分子構造例.

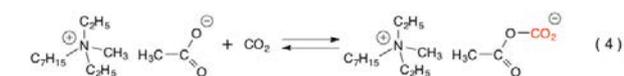
制御されたためと推測されている。

以上のイオン液体に対して、アミノ基を持たない化学吸収性イオン液体も報告されている。代表的なものとしてカルボン酸系イオン液体がある。1,3-ジアルキルイミダゾリウムアセテートは、Scheme 3に示すように、イミダゾリウムカチオンの2位のプロトンが脱離して生成したカルベンとCO₂が反応することで、CO₂を化学吸収する[8]。



カウンターアニオンであるカルボキシレートの塩基性が強いほどCO₂吸収量が増える傾向を示し、酢酸塩やプロピオン酸塩はCO₂を化学吸収するが、トリフルオロ酢酸塩はCO₂と化学反応しない[9]。筆者らは、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム([C₂C₁im]⁺)をカチオンとするカルボキシレート系イオン液体のCO₂吸収エンタルピーを実測し、[C₂C₁im][AcO]では-40.5 kJ (mol-CO₂)⁻¹と商用吸収液である30 wt%モノエタノールアミン水溶液の半分程度であること、CO₂吸収量が多いほど吸収エンタルピーが小さくなる(絶対値では大きくなる)ことを明らかにした[10]。

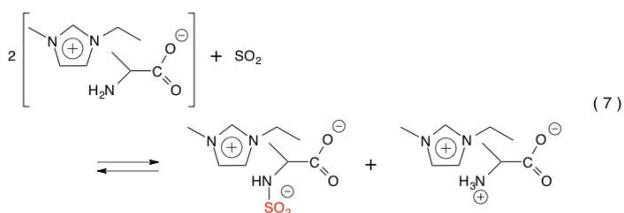
筆者らは、また、カルベン型の反応部位を持たないアセテート系イオン液体を合成し、それらのCO₂吸収特性を報告している[11]。Scheme 4に示すように、4級アンモニウム塩の[N₁₂₂₇][AcO]中では、[AcO]⁻とCO₂が反応する。一方、Scheme 5の、アルキル側鎖末端がヒドロキシル基で修飾された[N_{122,60H}][AcO]は、ヒドロキシル基のプロトンが脱離して生成したアルコキシドとCO₂が反応して双性イオンを生成する。また、4級ホスホニウム塩である[P_{444,12}][AcO]とCO₂の反応は不可逆であり、CO₂はα-位の炭素と反応してホスフィンイリドを生成する(Scheme 6)。



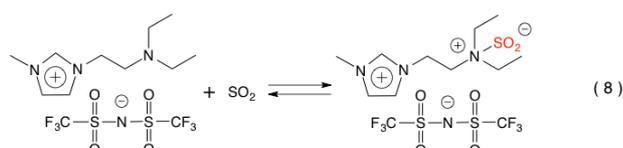
このように、カチオンに依存して反応機構が変化するため、CO₂吸収特性も大きく変化する。Fig. 1-(b)に示すように、[N₁₂₂₇][AcO]や[P_{444,12}][AcO]は、[C₂C₁im][AcO]と比較して、CO₂吸収量が少なく、温度依存性も小さい。一方、[N_{112,60H}][AcO]は、ヒドロキシル基を持たない[N₁₂₂₇][AcO]と比べて、CO₂吸収量と温度依存性が共に大きくなる。本稿では、紙面の都合で割愛したが、アルコール類やアゾール類をアニオンとする4級ホスホニウム系イオン液体も、CO₂を化学的に吸収することが報告されている[12,13]。

3. 硫酸化物・窒素酸化物の化学吸収

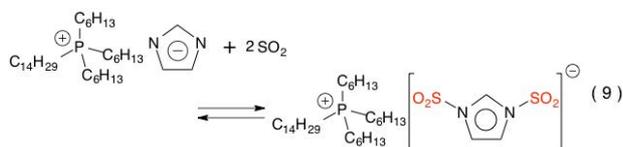
SO₂の硫黄原子は正、酸素原子は負に帯電しているため[14]、CO₂の炭素原子と異なり、SO₂の硫黄原子は強い求電子剤として機能する。SO₂はCO₂と同じく酸性ガスであるため、塩基性のイオン液体により化学的に吸収される。例えば、アラニンアニオンとするイオン液体[C₂C₁im][Ala]は、Scheme 7に示すように、アミノ基とSO₂が反応してプロトンが放出される[15]。プロトンは未反応のアミノ基に結合し、不活性化する点も、[Ala]⁻塩のCO₂の化学吸収[16]と同様である。



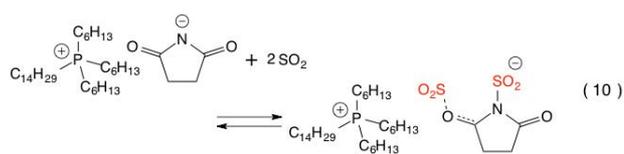
一方、SO₂がCO₂と大きく異なる点は反応性の強さにあり、常圧近傍ではCO₂と反応しない弱塩基性の3級アミノ基であっても、SO₂とは化学反応する。実際、3級アミノ末端アルキル基を側鎖とするイミダゾリウム塩は、0.010 MPaの圧力条件下においても、ほぼ1:1の量論でSO₂を化学的に吸収している (Scheme 8) [17]。この場合、脱離できるプロトンが存在しないため、他のアミノ基が不活性化されることはない。



アミノ基を持たないSO₂用イオン液体化学吸収液として、アゾール類をアニオンとするイオン液体群がある。たとえば、[P_{666,14}][Im]は、Scheme 9に示すように、[Im]に2つのSO₂が化学的に吸収されることが、吸収量測定・量子化学計算・分光分析により明らかにされている[18]。

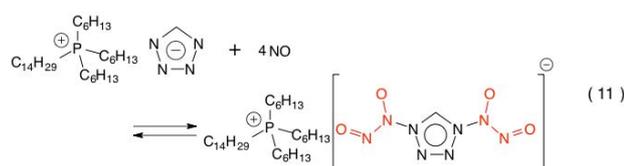


なお、同じイオン液体に対して、同等の圧力条件下で、CO₂は1分子しか化学的に吸収されない[13]。他に”マルチ”な化学吸収特性を示すイオン液体に、アシル基修飾されたアミド類をアニオンとするイオン液体が挙げられる[19]。アミドの窒素原子だけでなく、アシル基の酸素原子も、SO₂の反応活性サイトとして機能し、SO₂分圧0.010 MPaにおいて、イオン液体1分子あたり2つのSO₂が反応する。詳細なメカニズムは明らかにされていないが、Scheme 10に示すように、アニオンの窒素原子とSO₂が結合し、さらに、アシル基の二重結合が開裂してSO₂と強く相互作用して弱い共有結合を形成すると推測されている。



SO₂には、CO₂と比較して、多量の電子がイオン液体から移動することが示唆されており[20]、SO₂の強い求電子性が、多様な化学反応メカニズムを発生させる要因と推測されている。以上の化学反応はいずれも可逆であり、加熱や減圧によりSO₂を放散して、イオン液体を再生できる。

窒素酸化物のイオン液体への吸収に関する研究は、物理吸収・化学吸収問わず数少ない。本稿では、近年報告された、NOを化学的に吸収するイオン液体について紹介する[21]。NOは、反応性は低いが、不対電子を持つラジカル種であり、遷移金属と結合することはよく知られている。Chenらは、テトラゾールをアニオンとするテトラアルキルホスホニウム塩 ([P_{666,14}][Tetz])が、Scheme 11に示すように、有機塩基が4分子のNOを化学吸収すると報告している。



その吸収量は、一般的な物理吸収性イオン液体である[P_{666,14}][Tf₂N]の20倍近い。さらに、この化学反応は可逆であり、加熱・減圧によりNOは脱離する。類似の反応は、金属アルコキシドの存在下かつ高NO分圧条件下で起きることが報告されているが[22]、イオン液体中にて、穏やかな条件下で進行する理由は未解明である。

4. 今後の課題

これまで、イオン液体のCO₂化学吸収はよく研究されているが、その他の酸性ガスとイオン液体

の化学反応について、研究はあまり進んでいない。本稿で紹介したように、求電子性が強くなることで CO₂ 系の研究結果から予測できなかった反応が進む、また、イオン液体中では分子性溶媒中よりも穏やかな条件下で反応が進行するなど、ユニークな現象が観察されているが、吸収特性、特に吸収メカニズム、に関する詳細かつ系統的な研究は、ほとんど行われていない。また、実用的な観点では、酸性ガスと共存する水蒸気や酸素などが化学吸収量や吸収メカニズムに及ぼす影響を把握することは、イオン液体利用技術の開発において重要であるが、研究例の少なさゆえに理解が進んでいない。以上、イオン液体へのガスの化学吸収は、学術・応用の両面において、さらなる進展が望まれる研究課題である。

参考文献

- [1] L. A. Blanchard et al., *Nature*, 399, 28 (1999).
- [2] E. D. Bates et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124, 926 (2002).
- [3] H. Yu et al., *New J. Chem.*, 33, 2385 (2009).
- [4] B. E. Gurkan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2116 (2010).
- [5] B. F. Goodrich et al., *J. Phys. Chem. B*, 115, 9140 (2011).
- [6] T. Makino et al., *Fluid Phase Equilib.*, 420, 89 (2016).
- [7] M. Kanakubo et al., 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015).
- [8] G. Gurau et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 12024 (2011).
- [9] A. Yokozeki et al., *J. Phys. Chem. B*, 112, 16654 (2008).
- [10] T. Makino et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 12949 (2016).
- [11] T. Makino et al., 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015).
- [12] B. Gurkan et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 3494 (2010).
- [13] C. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 4918 (2011).
- [14] S. Grabowsky et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51, 6776 (2012).
- [15] X. Meng et al., *Energy Fuels*, 31, 2996 (2017).
- [16] H. Yu et al., *New J. Chem.*, 33, 2385 (2009).
- [17] D. Yang et al., *ChemSusChem*, 6, 1191 (2013).
- [18] C. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11916 (2011).
- [19] G. Cui et al., *ASC Sustainable Chem. Eng.*, 3, 2264 (2015).
- [20] C. Yan-Hong et al., *J. Mol. Liq.*, 199, 7 (2014).
- [20] K. Chen et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 14364 (2016).
- [21] 例えば、C. M. Maragos et al., *J. Med. Chem.*, 34, 3242, 1991.

<研究室めぐり 東西南北>

名古屋大学大学院工学研究科 応用物質化学専攻
応用物理化学 岡崎研究室

岡崎 進、吉井範行

ちょうど今から 10 年前、2008 年 4 月に当研究室は分子科学研究所から名古屋大学へと移ってまいりました。現在、研究室は名古屋大学東山キャンパスの北西寄りに位置する工学部 1 号館 8、9 階にあります。当初はメンバー 10 名程度の小さなグループだったのですが、その後、産総研より篠田渉准教授、立命館大学から藤本和士助教が加わり、また名古屋大学の修士課程や学部の学生が配属されて徐々に規模が増し、現在、教授、准教授、助教、特任准教授、客員准教授、特任助教各 1 名、博士研究員 9 名、秘書 2 名、コーディネータ 1 名、博士課程学生 3 名、修士課程 13 名、学部生 7 名の計 41 名の大所帯となっています。なお、博士研究員はほぼ全員が外国人で占められており、出身はインド、イギリス、韓国各 2 名、中国 3 名と国際色豊かなグループとなっています。当然、研究室のセミナーや研究ディスカッションはいつでも英語で行われますので、学生もみな英語による発表やコミュニケーションが求められます。大変良い訓練になっているのではないのでしょうか。



図 1. 岡崎研の集合写真.

1. 研究紹介

当研究室では、生体物質や界面活性剤などを含む溶液系、さらには高分子系など、複雑な構造を持つ分子集合体を対象に、それらのなす構造やそのダイナミクス、熱力学的性質などを計算化学的な手法を用いて、微視的な視点から明らかにすることを目指して研究を進めています。研究内容を大別すると以下のようになります。

(1) 溶液中の分子集団系の全原子モデルによる分子動力学シミュレーション

(2) マルチスケールモデリングによる分子シミュレーション

さらに、京コンピュータに代表されます超並列コンピュータ上での高効率な大規模 MD 計算の実現を目指して

(3) 大規模計算用 MD ソフトウェアの開発も並行して行っています。それぞれについてご紹介します。

(1) 溶液中の分子集団系の全原子モデルによる分子動力学シミュレーション

当研究室では、これまで脂質膜やタンパク質といった種々の生体物質について全原子 MD シミュレーションによる研究を精力的に推進してきました。現在、これをさらに大規模なウイルス系へと拡張しています。

ウイルスは古くから微生物学の対象としてマクロな視点からの研究がなされてきましたが、その物理化学的性質についてはほとんど明らかにされていませんでした。当研究室ではウイルスの分子論の展開を目指して、ウイルスを丸ごと扱った全原子シミュレーションによる研究を実施しています。

図 2 は京コンピュータを用いて得られた RNA を含む B 型肝炎ウイルスのスナップショットです。

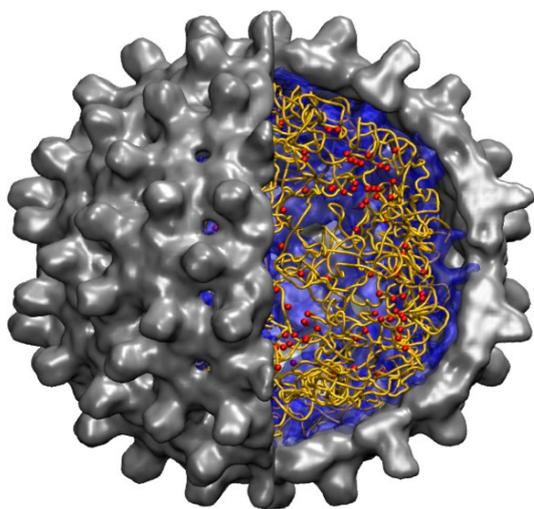


図2. カプシドにRNAを内蔵したB型肝炎ウイルスのMD計算からのスナップショット。

直径約 30 nm の小型のウイルスでも、周囲の溶液を含め約 1,000 万原子の系となり、超大規模 MD 計算が必要となります。このようなシミュレーションが、超並列の京コンピュータと当研究室で開発した高並列ソフトウェア MODYLAS[1]を組み合わせることにより初めて可能となりました。これにより、抗ウイルス剤のカプシド内への輸送過程に対し、自由エネルギー計算による定量的な解析が可能となりました。

一方、近年は新しいターゲットとして高分子系を取り上げています。高分子はその極めてスローなダイナミクスのため、従来、全原子レベルのMD

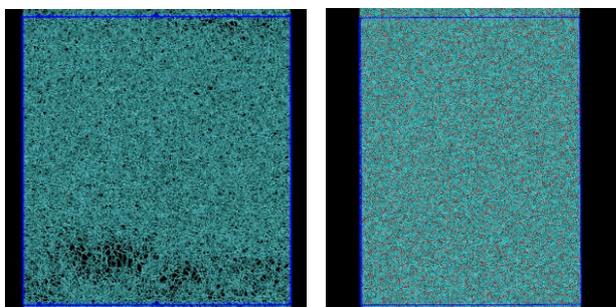


図3. PMMA と PC の破壊シミュレーションからのスナップショット。16%延伸時、脆性を示すPMMA ではすでに破壊が生じており、一方、延性を示すPCでは、破壊は生じていない。

計算研究の対象外でした。しかし、高分子の詳細な物性を単量体の化学構造に基づいて説明することが熱望されています。これに応えるべく、当研究室では、現在、衝撃破壊のような非常に高速な現象を全原子 MD 計算で追跡する新しい計算手法を開発しています。高分子中の化学結合の切断を取り扱える新しいポテンシャルを開発するとともに、それを用いた大規模衝撃破壊シミュレーションを実施しています。図3は、PMMA と PC に対する衝撃破壊のスナップショットです。本研究により、高分子材料の化学的多様性を反映した分子モデルによる大規模衝撃破壊シミュレーションが初めて可能となりました。

(2) マルチスケールモデリングによる分子シミュレーション

原子力場モデルのシミュレーションから得られる構造や表面・界面物性、溶媒和自由エネルギー、膜弾性などを再現できるようにパラメタリングされた脂質や界面活性剤の粗視化分子モデルの構築に取り組んでいます。これにより、従来の全原子 MD 計算では取り扱うことが不可能であった脂質分子のポリモルフの再現や異なる相間の転移といった大規模・長時間におよぶ現象をシミュレーションすることが可能となりました。現在、コロイド粒子やアミノ酸、コレステロールなどの粗視化モデルの開発も進めています。

さらに、粗視化モデルに基づく粗視化シミュレーションによって、膜やベシクル系の構造安定性の評価も行っています。一例として、ベシクルとバイセルの安定性評価を実施しました。脂質分子は水中においてベシクルだけではなく、円盤状のバイセルも(準)安定構造として存在することが知られています。粗視化モデルによりこれらの構造間の自由エネルギー計算を行い、従来の現象論

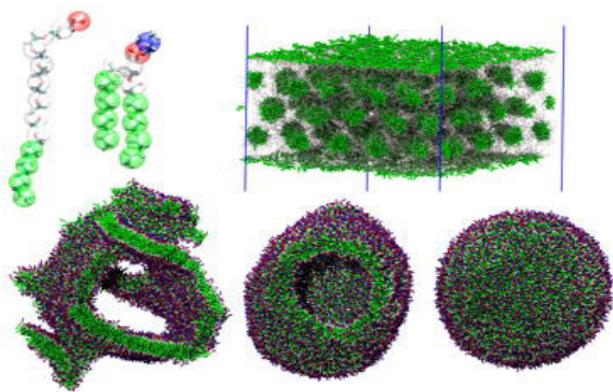


図 4. 粗視化分子モデルとその適用例: ミセルキユービック相 (右上), ベシクル形成 (下段).

による連続体 (弾性体) 理論と比較することによって、理論モデルの妥当性や小さなスケールでの適用性の評価を行いました。さらにこの観測に基づいて理論を拡張することを試みています。

(3) 大規模計算用 MD ソフトウェアの開発

近年、優れた汎用 MD ソフトが開発され、広く用いられるようになりました。しかしながら、これらのソフトは京コンピュータのような大規模並列環境では十分な性能が出せません。これは主に対象系の静電相互作用計算において高速フーリエ変換 (FFT) を用いることにより全ノード間通信が生じ、それによって並列化効率が著しく低下することに起因します。当研究室では、FFT を用いないアルゴリズムである高速多重極展開法 (FMM) を採用し、さらに演算と通信のデータ配列を統合しコピーレスとしたメタデータ構造を取り入れた大規模並列向けの汎用 MD ソフト「MODYLAS」を開発しました。これにより 1,000



図 5. MD ソフト「MODYLAS」のロゴ.

万原子系の MD 計算が、京コンピュータ 65,536 ノードを用いて 1 MD ステップあたり 5 ミリ秒で実行可

能となりました。現在は 1 億~10 億といったさらに大規模な系の高速度実行実現に向けて改良を進めています。同時に、ソフトウェアの汎用性を高めるための MD 計算の方法論開発を行うとともに、自由エネルギー計算をはじめとする様々な機能の充実も図っています。ソフトウェアは公開されていますので、ご興味のおありの方は是非一度お試しください[2]。

2. 研究室の活動

上記のように、当研究室には多くの研究テーマがあります。メンバーは各自のテーマを担当しつつ、お互いに協力しあい、切磋琢磨しながら、面白い研究結果が得られるよう日夜研究に励んでいます。各研究グループは定期的に研究ディスカッションを行い、また各メンバーは半期に一度研究会にて研究発表を行います。しっかりとしたものを作り上げたいという真剣な思いから、ときには白熱することもあります。これも当研究室の大きな特徴かもしれません。

活動時間は、基本的に平日午前 9 時半から夕方・夜までで、この間に博士研究員や学生は研究やそれに関連する勉強に励みつつ、研究ディスカッション、研究会、雑誌会などを行います。

また、当研究室には教育プログラムとして輪講があります。学生は研究に必要な統計力学をはじめとする学問的基礎、シミュレーション実施のためのプログラミング技術、さらにはタンパク質をはじめとした研究対象についての基礎知識を身につけます。

この他、新歓や追いコン、院試突入応援、院試お疲れコンパ、忘年会、新年会、その他突発的な諸々の飲み会、ソフトボールをはじめとするスポーツ大会、さらには毎年恒例のゼミ旅行もあり、お楽しみイベントも満載です。

3. おわりに

冒頭でも記しましたように、当研究室は名古屋大学に移って今年で10年たちました。その間に、多くのスタッフや学生の協力があり、上記のような研究成果を上げることができました。あらためて御礼申し上げます。そして、このような研究活動に対する評価のひとつとして、昨年度、溶液化学研究会から藤本和士助教に奨励賞を賜るという光栄にも与りました。研究会の皆様方にもあらためて厚く御礼申し上げます。

最後に、本年の溶液化学シンポジウムは、“Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41th Symposium on Solution Chemistry of Japan”と銘打ってEMLGとの合同で名古屋大学において開催されます。皆様のご参加を心よりお待ちしております。

参考文献

- [1] Y. Andoh, *et al.*, *J. Chem. Theory Comput.* **9**, 3201-3209 (2013).
- [2] “<http://www.modylas.org/>”にてダウンロードできます。



図6. 寺嶋正秀先生より奨励賞を賜る藤本和士助教. 2017年の姫路での溶液化学シンポジウムにて.

<第41回溶液化学シンポジウムのご案内>

第41回溶液化学シンポジウムは EMLG/JMLG Meeting 2018 と共同開催で国際会議となります。

会期：2018年11月4日(日)-8日(木)

会場：名古屋大学 東山キャンパス

主催：溶液化学研究会、European Molecular Liquids Group、Japanese Molecular Liquids Group

共催：日本化学会、日本分析化学会、日本高圧力学会、電気化学会(予定)、

名古屋大学大学院工学研究科

協賛：分子科学会(予定)、分子シミュレーション研究会

後援：日本生物物理学会

討論主題：

Understanding of Molecular Liquids and Its Extension to New Fields

- ・参加登録・発表申込開始：2018年5月7日(月)
- ・発表申込締切：2018年7月31日(火)
- ・予稿原稿締切：2018年7月31日(火)
- ・参加登録予約申込締切：発表者 2018年7月31日(火)、参加者 2018年9月8日(土)
- ・発表形式：口頭発表・ポスター発表(プログラムの編成は実行委員会にご一任下さい。
口頭発表の申し込み多数の場合はポスター発表に変更していただく可能性があります。)
口頭発表のスライド(ppt)やポスターは、英語での作成をお願いします。
- ・若手研究者セッション：この会議では若手研究者用の short oral セッション(1講演あたり質疑応答含めて15分)を企画しています。国内からの参加者向けには約4枠を用意しています。応募される方は発表申し込みにおいて Presentation 欄では poster を選択の上、Note 欄に『short oral 希望』と記載し、英語での発表力に言及したA4で1枚以内の推薦書を各自の研究指導者から研究会事務局宛に別途送付をお願いします。応募者多数の場合にはプログラム委員会において選考させていただきます。
- ・ポスター賞：博士号取得後3年以内のPDおよび学生のポスター発表講演者を対象にポスター賞を選考します。対象者は講演申込時に申し出て下さい。
- ・参加登録費：一般30,000円(当日35,000円)、学生10,000円(当日15,000円)
- ・懇親会：11月7日(水)
- ・懇親会会費：9,000円(当日10,000円)

詳細はホームページをご覧ください。

<http://www.solnchem.jp/emlg2018/>

<溶液化学研究会 2017年度収支決算書>

1) 収入の部

前年度繰越金 928,420 円

利息 7 円

溶液化学研究会年会費(振込手数料差し引き分) 323,288 円

第 40 回溶液化学シンポジウム実行委員会より寄付 186,061 円

合計 1,437,776 円

2) 支出の部

通信費(ニュースレター、会員名簿送付料ほか) 21,560 円

レンタルサーバー等契約料 9,699 円

WWW 管理費(2016 年 10 月～2017 年 3 月分および 2017 年 4 月～9 月分として) 120,000 円

第 39 回溶液化学シンポジウム経費 73,265 円

EMLG/JMLG2018 準備委員会経費 323,010 円

事務補佐謝金 60,000 円

振込手数料 2,300 円

次年度繰越金 827,942 円

合計 1,437,776 円

以上

※年会費 2,000 円のお支払いをお願いいたします。今年度の名簿と共に請求書と振込用紙をお送りさせていただきます。過年度におきまして年会費未納分がおありの会員の方には、請求書にその旨を記載させていただいておりますので、今年度分と合わせてお振込みくださいますよう、どうぞよろしくお願ひ申し上げます。

発行所： 溶液化学研究会

<http://www.solnchem.jp/>

〒606-8502 京都市左京区北白川追分町

京都大学大学院理学研究科化学専攻

光物理化学研究室内 溶液化学研究会事務局

Tel: 075-753-4026 Fax: 075-753-4000

e-mail: jimukyoku@solnchem.jp