解説

微分的熱力学に基づく イオン液体イオンの疎水性/親水性

二田 郁子, 森田 剛

千葉大学 大学院 融合科学研究科

(受取日:2015年4月26日,受理日:2015年6月11日)

Hydrophobicity/Hydrophilicity of Constituent Ions of Ionic Liquids Based on Differential Thermodynamics

Ayako Nitta and Takeshi Morita

Graduate School of Advanced Integration Science, Chiba University

(Received Apr. 26, 2015; Accepted June 11, 2015)

Some aqueous solutions of ionic liquids exhibit liquid-liquid phase transition with upper or lower critical solution temperatures. Aqueous solutions of $[C_4mim]BF_4$ and $[P_{4444}]CF_3COO$ are examples for the solutions which show UCST-type and LCST-type phase transitions, respectively. Hydrophobicity and hydrophilicity of the constituent ions of the ionic liquids can be characterized in terms of their effects on molecular organization of H₂O based on the 1-propanol probing methodology. The contributions of hydrophobicity/hydrophilicity are evaluated based on the third derivatives of the Gibbs energy. Amphiphilicity is defined as combination of the effects of hydrophobicity and hydrophobic ontributions. The self-aggregation behavior of the cations in aqueous solutions is also discussed based on the third derivatives of the Gibbs energy. Furthermore, we introduce the fluctuation of mixing state in aqueous solutions of the ionic liquid, such as aqueous solution of $[P_{4444}]CF_3COO$. Aggregation aspect in the solutions is discussed in terms of inhomogeneity of molecular distribution. It is suggested that the evaluated hydrophobicity/hydrophilicity could be related to the mixing state even in the higher concentration range.

Keywords: differential thermodynamics, hydrophobicity/hydrophilicity, aqueous solution, ionic liquid



二田 郁子 Ayako Nitta E-mail: a_nitta@chiba-u.jp



森田 剛 Takeshi Morita E-mail: moritat@faculty.chiba-u.jp

1. はじめに

イオン液体¹⁻⁵⁾はアニオンとカチオンから構成され,100 ℃ 以下に融点を有する物質群である。低融点だけでなく, 難燃性・難揮発性、広い電位窓といった、これまでの液体 の概念を覆すような様々な性質を示す。これらの性質はイ オン液体を構成するイオンによって大きく異なる。多くの カチオンが有機イオンであることから、目的の物性をデザ インすることが可能である。イオン液体は、一般的に用い られている有機溶媒の代替物質としての利用に加え、機能 性材料、電気化学など広い分野で応用が期待されている。

近年,機能性物質として目的の性質を発現させるため, イオン液体単体に異なる種のイオン液体や物質を混合した 多成分系の研究も進められている。⁶⁻¹²⁾ 特に水は最も身近 な分子性液体であり、イオン液体-H2O混合系はバイオテク ノロジーの分野を中心に応用が期待されている。H2Oは,3 次元的に水素結合ネットワークが広がり,局所的な水素結 合の形成・消滅を繰り返すゆらぎを持ち, 高沸点など特異 な性質を示す物質である。イオン液体とH2Oという"変わ りもの同士"の混合系は基礎的な立場からも注目される系 である。H₂O への溶解性はイオン液体のアニオンとカチオ ンの組み合わせに依存する。その中でも上部臨界温度 (UCST)¹³⁻²⁰⁾,下部臨界温度(LCST)²¹⁻³⁶⁾型の熱応答性 相転移を示す系は、反応溶媒・抽出溶媒としての応 用 $^{31,13,14,16,17)}$ が期待される。1-Butyl-3-methylimidazorium tetrafluoroborate, [C₄mim]BF₄, $^{15,19)}$ や tetrabutylphosphonium trifluoroacetate, [P₄₄₄₄]CF₃COO, ⁷⁾ はそれぞれ H₂O との混合 系において UCST 型, LCST 型の相転移を示すイオン液体 の例である。この相挙動の詳細 18,20,26-30,32-34,37) やイオン液 体と H₂O の混合様態³⁸⁻⁴⁰⁾ などの視点から研究が進められ ている。

2. 1P-probing 法

水溶液を対象に、古賀⁴¹⁻⁴³⁾は、溶質のH₂Oに対する効 果について熱力学量の高次微分量を用いた評価法を確立し た。微分的熱力学のアプローチ⁴¹⁾によると、水溶液の分子 レベルの混合状態, Mixing Scheme は溶質の濃度によって3 つに分けられる。最も希薄な濃度領域において,バルク H₂O の水素結合確率は十分に高く,パーコレーションが成立し ている。H₂O が"水らしさ"を保持している一方, 溶質は 個々が孤立し、溶質間の相互作用はバルクH2Oの水素結合 を介して行われる。これを Mixing Scheme I とする。溶質の 濃度が高くなるにつれて,H2Oの水素結合確率は減少する。 そして、ある閾値を超えたところで H2O のパーコレーショ ンは成立しなくなり、"水らしさ"を失う。さらに濃度を高 くしていくと溶質の凝集が始まり、水溶液中には、水を多 く含む凝集部分と溶質を多く含むそれが生じる。この2種 類の凝集体が混在する状態が Mixing Scheme II である。溶 質の濃度が十分高くなると、溶質の凝集体にH₂Oが単分子 として吸着するように相互作用する。これが Mixing Scheme III である。

Mixing Scheme I において、溶質の分子レベルの性質は、 溶質のH₂Oに及ぼす効果としてGibbsエネルギーの3次微 分量から得られる。この溶質と水の相互作用に基づき、古 賀は疎水性/親水性について明確な定義を与えた。十分に 希薄な濃度領域であることから、溶質の効果は additive に 議論できる。⁴¹⁾ 1P-probing 法はこの Mixing Scheme I の性 質に基づいた手法である。^{41,42)} 疎水性である 1-propanol を プローブとして,目的試料の疎水性/親水性を2次元的に 評価する。また、"両親媒性"についても、疎水的な寄与と 親水的な寄与を定量化することで、より多面的な深い議論 が可能となる。

ここで、1P, 目的試料 S, H₂O という 3 成分系について、 1P-1P 間の熱力学的応答(H₂O を介した 1P-1P 相互作用) に注目する。Gibbs エネルギーの1次微分量であるエンタ ルピーをさらに二階微分した3次微分量,1P-1P間のエン タルピー的相互作用 HEpp は、次のように定義される。

$$H_{1P1P}^{E} \equiv N(\partial H_{1P}^{E} / \partial n_{1P}) = (1 - x_{1P})(\partial H_{1P}^{E} / \partial x_{1P})$$
(1)
$$H_{1P}^{E} \equiv (\partial H^{E} / \partial n_{1P})$$
(2)

$$\mathcal{A}_{1P}^{L} \equiv \left(\mathcal{O}H^{L} / \mathcal{O}n_{1P}\right) \tag{2}$$

 H^{E} はT, p, n_{1P} , n_{S} , n_{W} によって記述される系全体のエン タルピーの過剰量(E)である。また、nは物質量を、xは モル分率をあらわし、 $N=n_{1P}+n_{S}+n_{W}$ 、 $x_{1P}=n_{1P}/N$ である。 添え字の 1P, S および W は、1-propanol, 試料 S および H₂O を表す。S のモル分率が $x_s^0 = n_s/(n_s + n_w)$ であるような S-H₂O 混合系に 1P を微量添加したときのエンタルピー変化 を測定する。1Pを n_{1P} から $n_{1P}+\delta n_{1P}$ に変化させたときのエ ンタルピーの応答 δH^{E} について, $\delta H^{E}/\delta n_{1P}$ を式(2)の偏微分 $(\partial H^{E} / \partial n_{1P})$ とみなせることから、1Pの部分モルエンタルピ ーの過剰量HEは測定によって直接得られる。HEについて、 式(1)より, さらに x_{IP} で微分することにより H_{IPIP} が得られ る。

試料SのH2Oに対する効果は、HEPPのx1Pに対するパタ ーンの変化としてあらわれる。本手法で定義する試料Sの 分類について、H^E_{IPIP}パターンの挙動とともに示す。Fig.1 は様々な試料 S に対する HEPP 変化である。ピークトップ(X 点)は、バルクH2Oの水素結合のパーコレーションが成立 する Mixing Scheme I の終点である。X 点は試料 S が加わる ことにより, 試料SのH2Oに対する効果に依存した方向に



Fig.1 The induced changes of H_{1P1P}^{E} pattern in the presence of various kinds of solute, S.⁴²⁾ Representation of "[binary]" means binary system of 1P and H_2O without S. Region of Mixing Scheme I defined as from to at the point X, as described in the horizontal axis. (a) Effect of "hydration center" on the $H_{\text{IPIP}}^{\text{E}}$ pattern with increasing in S. (b) The effects of "hydrophobes". (c) The effects of "hydrophiles". (d) The effect of "amphiphiles".

シフトする。Mixing Scheme I において、シフトは x_s° に対して基本的に直線関係にある。X 点のシフトについて、 x_{1P} 方向の変化と H_{P1P}^{μ} 方向の変化に分離し、その挙動から試料 S を分類する。

Fig.1 (a) は試料 S が hydration center の場合である。^{44,45)} Na⁺Cl⁻を試料 S として加えると, X 点が x_{1P} の低濃度方向 へのシフトがみられる。これは 1P と相互作用できる H₂O の減少を示す。X 点の x_{1P} 成分のシフトは Na⁺Cl⁻が水和さ れることによって奪われた H₂O の水和数に対応し,ここから hydration number としての $n_{\rm H}$ が得られる。一方で, $x_{1P}=0$ および X 点における $H_{\rm PIP}^{\rm E}$ の値は Na⁺Cl⁻の添加に関わらず 不変で, Na⁺Cl⁻は水和殻より外側のバルク H₂O に対しては 影響を及ぼさない。H₂O に対し,このような効果を示すものを hydration center と定義する。

Fig.1 (b) は試料 S が疎水性の場合である。46) 1P と同程度 の疎水性を示す 2-propanol を試料 S として加えると、 H_{IPIP}^{E} のパターン全体が x1pの低濃度方向へ平行にシフトする(図 中 ξ)。これは 1P 自身を試料 S として x⁰ とした状態を, x_{1P} =0 としたことと同義である。より疎水性の強い tert-ブタノ ールでは, $H_{\text{IPIP}}^{\text{E}}$ パターンの x_{IP} 方向のシフトは大きく,同 時に X 点の H^E_{IPIP} の値も増大する (図中 ξ')。⁴⁷⁾ 一方, 弱い 疎水性のエタノールを試料 S とすると, H^E_{IPIP} パターンのシ フトは小さくなり, X 点の $H^{\scriptscriptstyle E}_{\scriptscriptstyle \rm IPIP}$ の値も小さくなる(図中 ξ'')。⁴⁸⁾ X 点の x_{1P} 方向のシフトは hydration center の場合と 同様に、試料 S が水和されることによる 1P と相互作用可 能な H₂O の減少を示し n_Hが得られる。Mixing Scheme I に おいて, H₂Oにとって疎水性物質は異物とみなされる。H₂O は異物を取り囲むように水和殻を形成する。これより、疎 水性をX点のx_{1P}方向のシフトで定義する。疎水性物質は, 水和殻内の H₂O の水素結合確率を上げると同時にバルク H₂Oの水素結合確率を下げる働きがある。X 点のH_{PPP}の値 の変化はこれに対応し、疎水性が強いほど大きな水和殻を 形成してバルクH2Oの水素結合確率を低下させる能力が大 きく,弱いほど小さいことを示している。⁴¹⁾

Fig.1 (c) は試料 S が親水性の場合である。親水性物質は H₂O の水素結合ネットワークの中に直接水素結合する。し かし、H₂O のネットワークの中で H₂O 特有の水素結合のゆ らぎに加わることができず、バルク H₂O のゆらぎを減少さ せる。水素結合の形成による H₂O のゆらぎの減少は、エン トロピーと体積の相関ゆらぎに影響し、 $H_{\rm IPIP}^{\rm E}$ パターンの $H_{\rm IPIP}^{\rm E}$ の負の方向へのシフトを生む。⁴²⁾ これによって親水性 を定義する。

Fig.1 (d) は試料 S が両親媒性の場合である。 $H_{\text{FPP}}^{\text{E}}$ パターンは x_{1P} 軸方向にも $H_{\text{FPP}}^{\text{E}}$ 軸方向にもシフトする。すなわち,両親媒性は疎水性と親水性,両方の寄与から定義される。 $x_{1P} \ge H_{\text{FPP}}^{\text{E}}$ それぞれの軸方向の X 点のシフトより,疎水性/親水性それぞれの寄与を分離して定量化することができる。

試料 S について, X 点の x_{IP} 方向の変化と $H_{\text{EPP}}^{\text{EPP}}$ 方向の変化のそれぞれを x_{S}^{Q} の関数とする。 x_{S}^{Q} に対して得られる直線の傾き, すなわち単位量当たりの変化量を疎水性/親水性の指標とする。 x_{IP} 方向の変化からは, さらに n_{H} が得られる。

Mixing Scheme I においてイオン対は完全に解離している。カチオンとアニオンの H₂O に対する効果は足し合わせで議論できるということである。前述したとおり Na⁺Cl⁻は hydration center であり、Na⁺および Cl⁻もそれぞれ hydration center である。Na⁺や Cl⁻をカウンターイオンとした塩を試料 S とすることで、目的のイオンの疎水性/親水性を評価

することが可能である。このとき、hydration center の寄与 はX点の x_{1P} 方向のシフトのみ考慮すればよい。すなわち、 x_{1P} 方向の変化について得られる、 x_{2}^{0} に対する傾きから、 Na⁺や Cl⁻の傾きを差し引く。Na⁺、Cl⁻の他にも、NH₄⁺な どいくつかのイオンが hydration center であることが報告さ れている。^{42,49}

3. イオン液体イオンへの適用

IP-probing 法を用いたイオン液体を構成するアニオンと カチオンの疎水性/親水性の評価は、イオン液体-H₂O 混 合系を議論するうえで有益な情報をもたらす。 $^{50-53)}$ ここで はイオン液体を構成する代表的なイオンである $[C_4mim]^+$ および BF_4^- の結果 $^{50,53)}$ を中心に紹介する。

それぞれ 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [C₄mim]Cl および tetrahydroammoium tetrafluoroborate, NH₄BF₄を試料 Sとし, 1P-probing 法により評価を行った。Fig.2 に[C₄mim]Cl および NH₄BF₄の H_{IP}^{E} の測定結果を示す。装置の測定精度は ±0.03 kJ mol⁻¹である。Mixing Scheme I において H_{IP}^{E} は, 水和殻の形成により負の値を示し, また x_{1P} に対して変曲 点を示す。この変曲点が X 点を発現させる。[C₄mim]Cl に ついて, x_{S}^{g} の増大とともに H_{IP}^{E} の挙動は変化し, x_{S}^{g} =0.054 では変曲点が消失する。また H_{IP}^{E} の値も全濃度範囲で正と なり, x_{S}^{g} がすでに Mixing Scheme I の領域を越えているこ とを示唆している。

 $H_{\rm FP}^{\rm G}$ の微分は、 $x_{\rm IP}$ の間隔が十分小さい場合、測定値から 直接微分することが可能である。 $[C_4 {\rm mim}]$ Cl および NH₄BF₄ についても、 $x_{\rm IP}$ の測定間隔は 0.003 程度であり関数フィッ ティングを行わず自在定規を用いてグラフィカルに滑らか な曲線をひき微分を行っている。これにより、測定値を最 も生かして $H_{\rm FPP}^{\rm GP}$ を得ることが可能である。⁵⁴⁾ Fig.3 は、 $[C_4 {\rm mim}]$ Cl および NH₄BF₄ について、 $x_{\rm IP}$ に対する $H_{\rm FPP}^{\rm GP}$ パ



Fig.2 The excess partial molar enthalpy, H_{1P}^{E} , of 1P in 1P–S– H₂O for (A) S= [C₄mim]Cl at 28 °C⁵⁰⁾ and (B) S= NH₄BF₄ at 25 °C⁵³⁾ at given initial salt concentration, x_{S}^{0} .



Fig.3 Enthalpic 1P–1P interaction, H_{1P1P}^{E} , in 1P–S–H₂O for (A) S= [C₄mim]Cl at 28 °C ⁵⁰) and (B) S= NH₄BF₄ at 25 °C ⁵³). H_{1P1P}^{E} patterns shift with x_{s}^{0} from right to left in the figure as Fig.2(d). The region of Mixing Scheme I decrease with increasing and almost disappear at for [C₄mim]Cl.

ターンである。 $x_s^0 = 0$ を基準に、 $x_s^0 を変化させて H_{Fup}^{enp}$ パタ ーンのシフトを考える。 $[C_4 mim]Cl$ において、X 点は x_{1p} 方 向に大きくシフトし、 $x_s^0 = 0.054$ で消失する。一方 NH₄BF₄ では、 x_{1p} 方向へのシフトは小さく、 $[C_4 mim]Cl$ の方が強い 疎水性であることが明らかである。

[C₄mim]Cl および NH₄BF₄の X 点の x_{IP} 方向と H_{PIP}^{e} 方向 のそれぞれのシフトについて, x_8° に対するプロットを Fig.4 に示す。それぞれ直線の傾きから, Cl⁻, NH₄⁺の寄与を除 き, 各イオンの疎水性/親水性および $n_{\rm H}$ を得る。[C₄mim]Cl において, x_8° =0.014で傾きが変化している。これについて は後述するが, x_8° 低濃度側の傾きを疎水性/親水性の指標 とする。

4. 疎水性/親水性 2-D マップ

Table 1 に[C₄mim]⁺および BF₄⁻⁻に加え, いくつかのイオ ンについて疎水性/親水性および $n_{\rm H}$ をまとめた。疎水性/ 親水性について,縦軸は親水性,横軸に疎水性をとった 2 次元 (2-D) マップにあらわすことにより,それぞれの寄 与が非常にわかりやすくあらわされる。**Fig.5** はこれまでに 評価されたイオン液体を構成する代表的なイオンの 2-D マ ップである。^{42,43,53,55)} イオンの略称については補足の Table を参照していただきたい。H₂O を原点(0,0),プローブとし た 1P を(0,-1)とする。値が負であるほど強い疎水性/親水 性の寄与を持つことを示す。

イオン液体に特有なイオンは、疎水性とそれと同様に親 水性の寄与を持つ両親媒性である傾向がわかる。⁵⁰⁻⁵³⁾また、 アニオンとカチオンでは比較的カチオンのほうが強い疎水 性/親水性の両親媒性の傾向がみられた。ここでは、こ れまで紹介してきた [C₄mim]BF₄に加え、水との混合系に



Fig.4 Loci of the point X as a function of the initial salt concentration, x_8^0 , for S = (A)[C₄mm]Cl at 28 °C⁵⁰ and (B)NH₄BF₄ at 25 °C⁵³. (a) The loci of x_{1P} . The slopes give the hydrophobicity index and the hydration number, $n_{\rm H}$. (b) The loci of $H_{\rm EPP}^{\rm H}$. The slope corresponds to the hydrophilicity index.

LCST 型の相挙動をしめす $[P_{4444}]$ CF₃COO を構成するイオン についても注目する。 $[C_4 mim]^+ \approx [P_{4444}]^+$ は他と比較しても、 特に疎水性/親水性それぞれが大きな寄与を持つ両親媒性 である。^{50,55)} それぞれ BF₄⁻, CF₃COO⁻をカウンターイオ ンとしたイオン液体は、H₂O との混合系で UCST および LCST 型の相転移を示す。一方疎水性/親水性の弱い両親 媒性である $[C_2 mim]^+$ からなるイオン液体 $[C_2 mim]$ BF₄はH₂O とよく混合し、相転移は報告されていない。"カチオンの両 親媒性"というキーワードはイオン液体-H₂O 混合系の相挙 動に重要であると考えられる。

イオン液体を構成するイオンの評価は他の視点からも議 論が行われている。河野らはイオン液体と水の相分離後の イオン液体相の含水率から hydration number を決定し、イ オン液体の親水性度を定義した。37)1P-probing法と異なり, Mixing Schme III におけるイオン液体-H₂O 相互作用に注目 している。これによると、カチオンの親水性度は、 $[N_{4444}]^+>$ $[P_{4444}]^{+} > [P_{4448}]^{+} > [P_{5555}]^{+}, \pm \forall \mathcal{P} = \forall \mathcal{P} \in \mathcal{P}$ $[BzSO_3]^- > [TsO]^- > DMBS^- > CF_3COO^- > [TMBS]^- >$ $NO_{3}^{-} > CF_{3}SO_{3}^{-} > BF_{4}^{-} > NTf_{2}^{-}$ となる。さらに、これらの イオンを組み合わせたイオン液体-H2O 混合系の相挙動は、 各イオンの親水性度に強く依存することを見出した。また, 税田らは, LCST 型の相転移を示す[P4444]CF3COO-H2O 混合 系をプローブとしたアプローチを行った。⁵⁶⁾ [P4444]⁺または CF3COO-どちらか一方を固定したイオン液体を添加する ことで相転移温度が変化する。これを基に親水性度を定義 し、イオン液体の構成イオンの評価を行った。これによる

と親水性度はカチオンについて、 $[C_4 mim]^+ > [C_4 pyr]^+ >$ $[N_{4444}]^+ > [P_{4444}]^+ > [P_{5555}]^+$, 一方アニオンは, $CH_3SO_3^- > Cl$ $> Br^{-} > [T_{sO}]^{-} > NO_{3}^{-} > CF_{3}COO^{-} > BF_{4}^{-} > CF_{3}SO_{3}$ - > [NTf₂]⁻と報告されている。

Table 1 Hydrophobicity/hydrophilicity indices for constituent ions of ionic liquids.

ions	hydrophobicity	$n_{ m H}{}^a$	hydrophilicity	$aggregation^b$
			(kJ mol ⁻¹)	
cations				
$[C_2 mim]^+ c$	-0.39	7	-1970	none
$[C_4 mim]^+ d$	-1.31	26	-3227	$x_{\rm S}^0 > 0.013$
$[C_4C_1mim]^{+c}$	-1.85	37	-6760	$x_{\rm S}^0 > 0.0060$
[P ₄₄₄₄] ⁺ e	-3.49	72	-5337	$x_{\rm S}^0 > 0.0080$
anions				
BF_4^- f	-0.26	5.5	-2060	none
CF ₃ COO ⁻ ^e	-0.49	10	-767	none
CH ₃ COO ⁻ g	-0.22	3.7	0	none

Hydration number evaluated from the loci of point X ^bAggregation observed in the region of Mixing Scheme I.

^cRef. 42, 43, 52. ^dRef. 42, 43, 50. ^eRef. 55. ^fRef. 53. ^gRef. 42, 43, 68.

5. カチオンの self-aggregation

HEppパターンから得られる X 点のシフトは xg に対して 直線的である。前述したように、[C₄mim]Cl の X 点は x^g= 0.014において傾きが変化している。50) このような挙動は, $[C_4C_1 \text{mim}]$ Cl についても $x_5^0 = 0.006$ でみられる。⁵²⁾ 一方, ア ルキル鎖長の短い[C2mim]Cl やアニオンにはこのような挙 動は見られない。イオン液体[C₄mim]BF₄-水混合系におい て, NMR⁵⁷⁾をはじめ, 電気伝導度, ⁵⁸⁻⁶⁰⁾小角中性子散 乱, ^{39,60)} 密度, ⁶¹⁾ 音速, ⁶¹⁾ 表面張力 ^{58,60)} といった様々な 測定結果から、X 点のシフトはカチオンの self-aggregation によるものであると解釈された。また、傾きの変化からど の程度の self-aggregation が生じているかを見積もることも 可能である。

[P₄₄₄₄]⁺についても, x⁰ = 0.010 において X 点が直線性か ら大きく外れる。 [P4444]CF3COO-H2O 混合系について, 電 気伝導度の測定が行われた。希薄領域においてモル伝導度 は、イオン液体濃度の 2 乗根 \sqrt{c} に対し直線的に変化する ことが知られている。62) これは、一般的な電解溶液の挙動 である。しかし、 \sqrt{c} = 19.6 (mmol L⁻¹)^{1/2} (x_{IL} = 0.0080)以上の 領域では直線性から外れる。[C4mim]BF4についても同様の モル伝導度の挙動が報告されていることから、[P4444]+の X 点の挙動は self-aggregation によるものであると考えられ る。⁵⁵⁾ 1P-probing 法より[P₄₄₄₄]⁺は[C₄mim]⁺, [C₄C₁mim]⁺に比 べて強い疎水性を示し, self-aggregation はより希薄濃度で 生じると予想される。しかし実際はそうではない。これは, [P4444]⁺が P を中心に 4 本のアルキル鎖をランダムな方向に 向けているのと、イミダゾリウム系カチオンがイミダゾリ ウム環とアルキル鎖から構成されるという、構造の大きな 違いによって, self-aggregation のメカニズムが異なること を示している。

6. ゆらぎ

溶液の混合状態に、より具体的なモデルを与えるアプロ ーチのひとつに、"ゆらぎ"の概念⁶³⁻⁶⁵⁾がある。ゆらぎは メソスケールの液体構造の不均一性をあらわす。分子など の粒子分布の平均()からのずれをあらわす密度ゆらぎ, $\langle (N-\overline{N})^2 \rangle / \overline{N}$,各成分のコントラストをあらわす濃度ゆ らぎ $\overline{N}\langle (x-x)^2 \rangle$ はGibbsエネルギーの2次微分量である。

系全体をあらわす1次微分量(エンタルピーやエントロピ ー)と、これまで見てきた3次微分量の中間に相当するこ とがわかる。小角 X線散乱強度から得られるパラメータに, Gibbs エネルギーの2次微分量である部分モル体積と等温 圧縮率を組み合わせることでゆらぎは定量的に求めること が可能である。

LCST 型の相転移を示す[P4444]CF3COO-H2O 混合系は,イ オン液体のモル分率 x_{II}=0.025, T=29.2 ℃ に臨界点を有す る。⁷⁾臨界点近傍で,混合系は劇的な密度ゆらぎの増大を 示す。⁴⁰⁾ マクロな相転移に向かって,系中ではイオン液体 の凝集が生じている。[P4444]CF3COOは非常にかさ高いイオ ン液体であり、巨大なイオン液体の凝集体が生じているこ とが考えられる。Kirkwood-Buffのパラメータを用いること により、各成分の分布に注目した密度ゆらぎに分離するこ とができる。^{66,67)} Fig.6 に[P₄₄₄₄]CF₃COO と H₂O それぞれに 分離した密度ゆらぎを示す。 [P4444]CF3COO に比べて H2O が10倍もの大きなゆらぎを示し、イオン液体は多くの水和 水を伴ったまま凝集することが示唆される。

ゆらぎのパラメータの一つである部分モル体積 63)を, [P4444]CF3COO (ν_{II})および H₂O (ν_W)それぞれについて Fig.7 に示す。イオン液体濃度の増加とともに vn は増大し、一方 vwは減少する。



Fig.5 2-D map of hydrophobicity/hydrophilicity for typical constituent ions of ionic liquids; 1: Cl⁻, 2: CH₃COO⁻, 3: Br⁻, 4: BF₄⁻, 5: CF₃COO⁻ 6: [OTf]⁻, 7: PF₆⁻, 8: [NTf₂]⁻, 9: $[C_2 \text{mim}]^+$, 10: $[C_4 \text{mim}]^+$, 11: $[C_4 C_1 \text{mim}]^+$, 12: $[P_{4444}]^+$. Values in parentheses in horizontal axis denote hydration numbers. Position of H_2O is defined at the origin (0, 0) and 1P is located at (-1, 0).



Fig.6 Individual density fluctuation of component *i* for aqueous solution of $[P_{4444}]CF_3COO$ at $T= 28 \circ C.^{40} x_{IL}$ is molefraction of ionic liquid. Symbols of circle and diamond indicate [P4444]CF3COO and H2O, respectively. Inhomogeneity of solution becomes larger approaching to the critical point (x_{IL} = $0.025, T = 29.2 \,^{\circ}C$).



Fig.7 Partial molar volumes for aqueous solution of H_2O and of $[P_{4444}]CF_3COO$ at $T = 28 \ ^{\circ}C.^{40}$ Symbols of circle indicate $[P_{4444}]CF_3COO$ corresponding to the left axis. Symbols of diamond indicate H_2O corresponding to the right axis.

部分モル体積 v_i は、ある濃度の溶液中において成分 i が系 全体に及ぼす影響を表現する。H₂O-rich な領域で v_{IL} が減少 することは、[P₄₄₄₄]CF₃COO の周りに多くの H₂O が存在す ることを示している。この結果は、[P₄₄₄₄]CF₃COO が H₂O とともに凝集することを支持する。

前述した通り、[P444]CF3COO を構成するカチオン [P₄₄₄₄]⁺は, 1P-probing 法によると特に強い疎水性と親水性 の寄与を持ち合わせた両親媒性である (Fig.5, Table 1)。⁵⁵⁾ $n_{\rm H} = 72$ であり、大きな水和殻を形成する。これは $[C_4 {\rm mim}]^+$ の 3 倍にもなる。ゆらぎから得られた [P4444]CF3COO の凝集 の描像や,相分離後のイオン液体相に多くのH2Oが存在す るという河野らの結果に一致する。一方で、CF3COO-は n_H=10 である。先行研究⁶⁸⁾より, COO 部位に1分子, CF₃-部位に残りの9分子のH2Oが存在していると思われる。ま た, CH₃COOの CH₃-部位について n_H=2.7 であるのと比較 して、HがFに置き換わることで疎水性が大きく変化する ことがわかる。さらに、 [P4444]CF3COO-H2O 系は LCST 型 の相挙動を示すが、[P4444]CH3COO-H2O 系は示さない。イ オン液体-H2O混合系の相挙動は,カチオンの強い疎水性/ 親水性の寄与だけでなく、アニオンの性質も重要であるこ とが示されている。

ゆらぎから得られる液体構造の描像と,高次微分熱力学 量から得られる,分子レベルのエネルギーの情報^{69,70)}を合 わせることにより,溶液の混合状態はさらに深い議論が可 能になる。今後,それぞれについて系統的な測定をするこ とが重要となる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、微分的熱力学アプローチについ て British Columbia 大学の古賀精方先生, Roskilde 大学の Peter Westh 先生に、ゆらぎについて千葉大学の西川惠子先 生にご指導・ご助言を賜った。また、本執筆の機会を与え てくださいました大阪大学大学院理学研究科の中澤康浩教 授,ならびに編集委員の先生方に感謝申し上げます。

文 献

- J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 965-967 (1992).
- 2) T. Welton, Chem. Rev. 99, 2071-2083 (1999).
- 3) J. F. Wishart and E. W. Castner, Jr., Eds. "*The Physical Chemistry of Ionic Liquids*" (Editorial for Special Issue), J.

Phys. Chem. B 111, 4639-4640 (2007).

- N. V. Plechkova and K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* 37, 123-150 (2008).
- 5) P. Wasserscheid and T. Welton, "*Ionic Liquids in Synthesis*", 2nd edn., Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- K. Fukumoto and H. Ohno, Angew. Chem. Int. 46, 1852-1855 (2007).
- Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, and H. Ohno, *Aust. J. Chem.* 64, 1560-1567 (2011).
- Y. Kohno and H. Ohno, *Chem. Commun.* 48, 7119-7130 (2012).
- T. V. Hoogerstraete, B. Onghena, and K. Binnemans, J. Phys. Chem. Lett. 4, 1659-1663 (2013).
- 10) A. J. L. Costa, M. R. C. Soromenho, K. Shimizu, J. M. S. S. Esperança, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, *RSC Adv.* 3, 10262-10271 (2013).
- 11) W. Li and P. Wu, Polym. Chem. 5, 5578-5590 (2014).
- 12) Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, and H. Ohno, *Polym. Chem.* 6, 2163-2173 (2015).
- J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, and J. Dupont, *Organometallics* 17, 815-819 (1998).
- 14) P. J. Dyson, D. J. Ellis, and T. Welton, Can. J. Chem. 79, 705-708 (2001).
- 15) L. P. N. Rebelo, V. Najdanovic-Visak, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, J. Szydlowski, C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, L. Romaní, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedesc, and H. C. de Sousa, *Green Chem.* 6, 369-381 (2004).
- 16) C. A. Cerdeiriña, J. Troncoso, C. P. Ramos, L. Romani, V. Najdanovic-Visak, H. J. R. Guedes, J. M. S. S. Esperança, Z. P. Visak, M. Nunes da Ponte, and L. P. N. Rebelo, in Ionic Liquids III A: *Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, ed. R. Rogers and K. R. Seddon, ACS Symp. Ser., ch 13, vol. 901, pp. 175 (2005).
- P. Nockemann, B. Thiji, S. Pittois, J. Thoen, C. Glorieux, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, B. Kirchner, and K. Binnemans, *J. Phys. Chem. B* 110. 20978-20992 (2006).
- 18) Y. Fukaya, K. Sekikawa, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem. Commun.* 3089-3091 (2007).
- 19) H.-M. Lin, H.-Y. Tien, Y.-T. Hone, and M.-J. Lee, *Fluid Phase Equilibria* 253, 130-136 (2007).
- 20) P. Nockemann, K. Binnemans, B. Thiji, T. N. Parac-Vogt, K. Merz, A.–V. Mudring, P. C. Menon, R. N. Rajesh, G. Cordoyiannis, J. Thoen, J. Leys, and C. Glorieux, *J. Phys. Chem. B* **113**. 1429-1437 (2009).
- H. Glasbrenner and H. Weigärtner, J. Phys. Chem. 93, 3378-3379 (1989).
- 22) S. A. Buckingham, C. J. Garvey, and G. G. Warr, J. Phys. Chem. 97, 10236-10244 (1993).
- H. Weigärtner, M. Kleemeier, S. Wiegand, and W. Schröer, J. Stat. Phys. 78, 169-196 (1995).
- 24) M. Kleemeier, W. Schröer and H. Weigärtner, J. Mol. Liq., 73-74, 501-511 (1997).
- Z.-L. Xie and A. Taubert, Chem. Phys. Chem. 12, 364-368 (2011).
- 26) Y. Kohno and H. Ohno, Aust. J. Chem. 65, 91-94 (2012).
- Y. Kohno, Y. Deguchi, and H. Ohno, *Chem. Commun.* 48, 11883-11885 (2012).
- 28) S. Saita, Y. Kohno, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem. Commun.* 49, 8988-8900 (2013).
- 29) Y. Tsuji and H. Ohno, Chem. Lett. 42, 527-529 (2013).
- 30) T. Ando, Y. Kohno, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem.Commum.* 49, 10248-10250 (2013).
- 31) Y. Fukaya and H. Ohno, Phys. Chem. Chem. Phys. 15.

4066-4072 (2013).

- 32) Y. Fukaya and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15. 14941-14944 (2013).
- 33) S. Saita, Y. Mieno, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Commun.* 50, 15450-15452 (2014).
- 34) Y. Deguchi, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Lett.* 44, 238-240 (2015).
- 35) L. Ropel, L. S. Belvèze, S. N. V. K. Aki, M. A. Stadtherr, and J. F. Brennecke, *Green Chem.* 7, 83-90 (2005).
- 36) M. L. S. Batista, L. I. N. Tomé, C. M. S. S. Neves, E. M. Rocha, J. R. B. Gomes, and J. A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B* **116**, 5985-5992 (2012).
- 37) Y. Kohno and H. Ohno, Phys. Chem. Chem. Phys. 14 5063-5070 (2012).
- 38) L. Almásy, M. Turmine, and A. Perera, J. Phys. Chem. B 112, 2382-2387 (2008).
- 39) R. Wang, W. Leng, Y. Gao, and L. Yu, RSC Adv. 4 14055-14062 (2014).
- 40) A. Nitta, T. Morita, S. Saita, Y. Kohno, H. Ohno, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **628**, 108-112 (2015).
- Y. Koga, Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach; Elsevier, Amsterdam (2007) and references are cited in this textbook.
- 42) Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 14548-14565 (2013).
- 43) Y. Koga, J. Mol. Liq. 205, 31-36 (2015).
- 44) P. Westh, H. Kato, K. Nishikawa, and Y. Koga, J. Phys. Chem. A 110, 2072-2078 (2012).
- 45) Y. Koga, P. Westh, K. Nishikawa, and S. Subramanian, J. Phys. Chem. B 115, 2995-3002 (2011).
- 46) J. Hu, W. M. Chiang, P. Westh, D. H. C. Chen, C. A. Haynes, and Y. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, 809-816 (2001).
- 47) K. Miki, P. Westh, and Y. Koga, J. Phys. Chem. B 109, 19536-19541 (2005).
- 48) T. Morita, P. Westh, K. Nishikawa, and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7328-7333 (2012).
- 49) Y. Koga, H. Katayanagi, J. V. Davies, H. Kato, K. Nishikawa, and P. Westh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **79**, 1347-1354 (2006).
- 50) K. Miki, P. Westh, K. Nishikawa, and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B* **109**, 9014-9019 (2005).
- 51) H. Kato, K. Nishikawa, and Y. Koga, J. Phys. Chem. B

112, 2655-2660 (2008).

- 52) H. Kato, K. Miki, T. Mukai, K. Nishikawa, and Y. Koga, J. Phys. Chem. B 113, 14754-14760 (2009).
- 53) T. Morita, A. Nitta, K. Nishikawa, P. Westh, and Y. Koga, *J. Mol. Liq.* **198**, 211-214 (2014).
- 54) M. T. Parsons, P. Westh, J. V. Davies, Ch. Trandum, W. M. Chiang, E. G. M. Yee, and Y. Koga, *J. Solution Chem.* **30**, 1007-1028 (2001).
- 55) T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi, and P. Westh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (受理).
- 56) S. Saita, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Commun.* 49, 93-95 (2013).
- 57) T. Singh and A. Kumar, J. Phys. Chem. B 111, 7843-7851 (2007).
- 58) J. Bowers, C. P. Butts, P. J. Martin, M. C. V.-Gutierrez, and R. K. Heenan, *Langmuir* 20, 2191-2198 (2004).
- 59) J. Wang, H. Wang, S. Zhang, and Y. Zhao, J. Phys. Chem. B 111, 6181-6188 (2007).
- 60) N. V. Sastry, N. M. Vaghela, and V. K. Aswal, *Fluid Phase Equilibria* 327, 22-29 (2012).
- 61) M. Tariq, F. Moscoso, F. J. Deive, A. Rodriguez, M. A. Sanroman, J. M. S. S. Esperança, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **59**, 43-48 (2013).
- A. G. Avent, P. A. Chaloner, M. P. Day, K. R. Seddon, and T. Welton, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 23, 3405-3413 (1994).
- 63) K. Nishikawa and T. Morita, Mol. Sci. 6, A0054 (2012).
- 64) A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B* 2, 3004-3012 (1970).
- 65) H. Hayashi, K. Nishikawa, and T. Iijima, J. Appl, Cryst. 23, 134-135 (1990).
- 66) J. G. Kirkwood and F. P. Buff, J. Chem. Phys. 19, 774 (1951).
- 67) K. Nishikawa, Chem. Phys. Lett. 132, 50-54 (1986).
- 68) T. Kondo, Y. Miyazaki, A. Inaba, and Y. Koga, J. Phys. Chem. B 116, 3571-3577 (2012).
- 69) Y. Koga, Solution Thermodynamics and Its Application to Aqeous Solutions: A Differential Approach; Elsevier, Amsterdam, ch. II-8, pp. 41 (2007).
- 70) H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh, and Y. Koga, J. Phys. Chem. B 108, 19451-19457 (2004).



補足: イオン液体を構成するカチオンおよびアニオンの構造