

イオン液体の異常な溶液特性と最近の話題

東京農工大学 大学院工学研究院 大野弘幸

1. はじめに

イオン液体の認知度はだいぶ高まってきたようであるが、未だ良く認識されていない場合もある。イオン液体はイオンだけからなる液体である。通常の塩でも加熱して熔融させれば、液状になる。イオン液体が通常の無機塩と異なる点は、融点が異常に低いことである。この常温で液体の塩が様々な分野で利用される可能性が拓けてきた。本講演ではイオン液体の基礎物性の紹介と最近の研究について紹介する。有機合成の話はしないが、有機合成研究者の方々にヒントを与えることができれば幸いである。

2. イオン液体

低融点の塩の報告は古く、1914年には融点が 12°C のエチルアミンの硝酸塩を **Walden** が報告している。塩の融点は主にイオン間の静電相互作用に支配されているので、イオン構造を変えると融点も変化する。「イオン液体」と呼ばれる一連の化合物は、イオン間の静電相互作用を弱め、かつ結晶化しにくいようにデザインされた塩で、融点が 100°C 以下のものである。1992年に **Wilkes** らが水や空気に対して安定なイオン液体を報告して以来、徐々に注目を集め始め、21世紀に入ってから爆発的に研究展開が広がった。2000年には年間論文発表数が100報を、2004年には1000報を越え、現在まで増加の一途を辿っている。当初は反応用溶媒と電解質溶液代替物としての展開が主流であったが、予想もされなかった展開が続々と提案され、イオン液体の展開は多彩なものに広がってきている¹⁾。

3. イオン液体の特徴

イオン液体は、構成するカチオンとアニオンの間に働く強い静電的な相互作用力により水や有機溶媒などの分子性液体とは異なり、以下のような特異な特徴を示す。すなわち、①イオンだけからなる液体である。②蒸気圧がほとんど無い。③幅広い温度域で不燃性である。④幅広い温度域で液状を保つ。⑤密度を大きく変えることができる。⑥極性の制御が可能である。⑦各種機能席の導入を含め、様々なイオン構造をデザインすることができる。一方、長所は時として短所になる。例えば、「②蒸気圧がほとんど無い」ことは、蒸留によって精製できないことにつながり、特に高純度が要求される電気化学的な応用に使う場合は精製方法を熟考しなくてはならない。また、**van der Waals** 力や水素結合力よりも強力な静電相互作用力が働くイオン液体では当然のことながら溶液粘度が高い。通常のイオン液体は水溶液と比較して100~1000倍も高い溶液粘度を示すため、物質の拡散係数が低いことが欠点となることがある。イオンだけからなる液体なので、電位を印加すれば構成イオンが泳動するため、目的イオンだけを輸送することはできない。しかし、これらの

欠点も、「⑦様々なイオン構造をデザインできる」ので、改善できる可能性がある。例えばカチオンとアニオンを共有結合で結んだ zwitterion は融点が上昇する欠点があるものの、電位勾配下でも泳動しないし、多種のイオンが共存していてもイオンペアを維持できる。このように、イオン液体は上記の特徴を武器にして様々な分野への展開が図られており、基礎研究を凌ぐ勢いで応用研究も進んでいる。

4. イオン液体の応用分野

我々が行っている機能化の例を研究開始年と共に図1に示す。小さなイオンの溶融塩化、ポリエーテル鎖を有するイオン、プロティックなイオン液体、電位勾配中でも泳動しないイオン液体 (zwitterion)、アミノ酸などの天然由来分子のイオン液体化²⁾、等を研究してきた。後述するように、

イオン液体の次元制御は興味深い。例えばイオン液体に液晶形成能を賦与すると、均一な液体には無い機能を創出できる³⁾。また、高分子化したイオン液体⁴⁾は、通常の電解質高分子と異なる興味深い特性、例えば著しく低いガラス転移温度を有するが、ここでは省略する。

イオン液体は流動性の

高いイオンからなる液体であるため、一般にイオン伝導度は高く、電気化学的な応用が期待される¹⁾。工業的に利用されている有機塩を有機溶媒に溶解させた電解液に比較すると、イオン伝導度は低い、幅広い温度域で使用できることや、電池の発火・爆発などの心配が極めて低いことが魅力になっている。イオン液体の高いイオン伝導度の原因は構成イオンの移動であるから、目的イオンのみを伝導させて機能させる電池よりもキャパシタなどへの利用が期待される。一方、近年の燃料電池の開発で課題となっている「触媒として利用している白金の使用量をいかに低減、あるいは代替するのか」と「水をプロトン伝導場として利用するため、狭い使用温度域 (10~120°C) をいかに広げるか」を解決すべく研究が進められている。高プロトン伝導性を示すイオン液体が設計できれば、使用温度域の問題は解消する⁵⁾。

近年急増しているイオン液体の展開分野のひとつに「バイオサイエンス分野」がある。生物(由来物質)の溶媒は水であるが、イオン液体をバイオ系反応場として利用する試みが増えてきた。イオン液体にタンパク質を溶解できれば、同等の機能発現に加え、水中では発現不可能な特性・機能も期待でき、格段に展開が広がるものと思われる。しかし、純粋

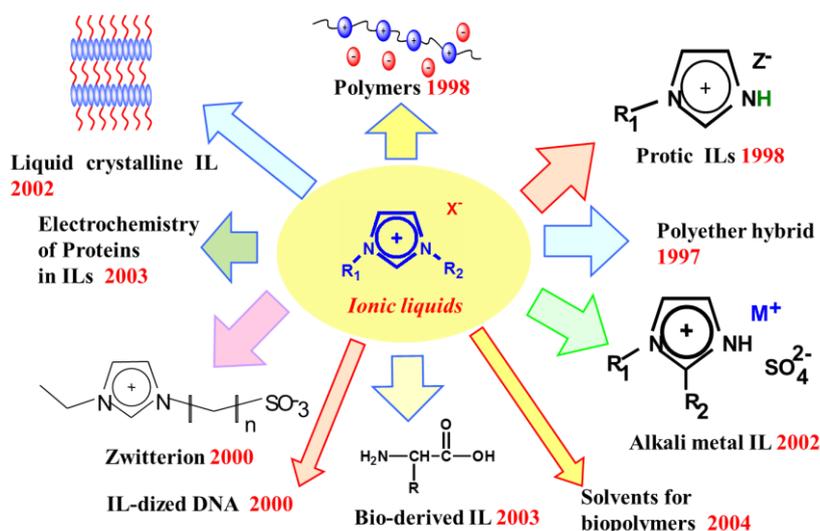


図1 イオン液体を取り巻く研究の展開例

図中の数字は我々が初めて報告した年である。

なイオン液体に溶解するタンパク質は極めて限られている。それに対し、イオン液体に少量の水を添加した「水和イオン液体」の中には、多くのタンパク質を安定に溶解できるものがある⁶⁾。

また、単に物質を溶かすだけでも価値のある場合がある。地球上に大量に存在するバイオマスを穏和な条件で溶解させることができれば、エネルギー変換も含め莫大な需要につながる。我々が開発した亜リン酸誘導体のイミダゾリウム塩は水素結合受容性が大きく、しかも常温で液体であるため非加熱でもセルロースを溶解できる⁷⁾。図2に示すように、

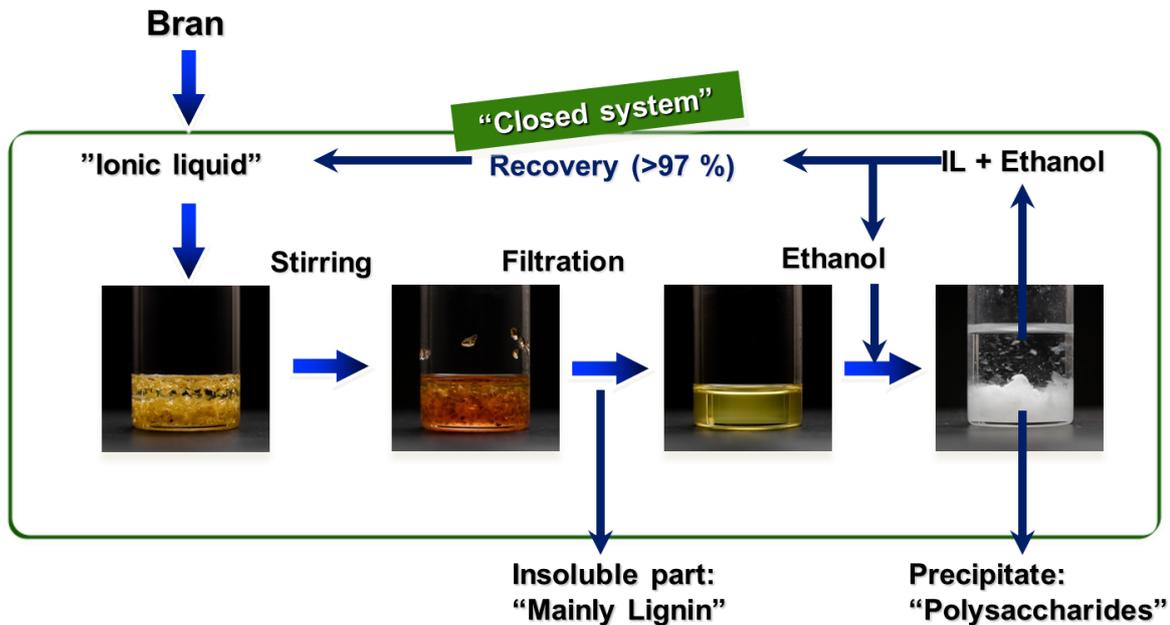


図2 Bran(小麦外皮)からセルロースなどの多糖類とリグニンを分離回収するプロセス

バイオマスから直接セルロースを抽出でき、アルコールで沈殿させれば、セルロースを単離でき、アルコールとイオン液体は分離後再利用できる。我々は抽出したセルロースをグルコースに分解し、さらに酵素的にエネルギーを取り出す非水系バイオ燃料電池の開発を目標とした研究も進めている。そのために、セルロースの溶解、溶解したセルロースのグルコースへの分解、グルコースの酵素的分解によるエネルギー抽出、の3項目全てをイオン液体中で実施するための基礎データを集積している⁸⁾。さらには木材そのものの溶解にも挑戦している⁹⁾。

5. 高極性イオン液体

イオンのみからなるので、イオン液体は高極性であろうと思われがちであるが、通常のイオン液体の極性はプロパノールと同程度である。我々は物理化学的なアプローチから、セルロースを溶解できるような高極性イオン液体を新規に作製しようと計画した。まず、種々のアニオンを有するイオン液体を作製し、極性評価を通じ、セルロースの溶解性との相関を整理した。3種類の色素を使い、ソルバトクロミズムから経験的に算出できる

Kamlet-Taft パラメータ¹⁰⁾を極性の指標に選んだ。水素結合供与性(α 値)、水素結合受容性(β 値)及び双極性(π^* 値)の3種のパラメータを個々に算出し、クロライド塩と同等もしくはそれ以上の水素結合能を有するイオン液体の探索を行った。その結果、ギ酸や酢酸などを成分とするイオン液体がクロライド塩と同等、あるいはより高い水素結合受容能を持っていることを見出した。ギ酸塩は酢酸塩よりも低粘性のイオン液体となり、溶媒としてはより優れていたが、ギ酸塩を含む一連のカルボン酸塩は長期的な安定性や熱安定性には課題が残った¹¹⁾。

そこで、検討すべきアニオン種の対象をさらに広げ、クロライド塩やカルボン酸塩にかわる新たな極性イオン液体を探索した。側鎖構造などの改変による最適化を進め、種々のリン酸誘導体アニオンを持つイオン液体を新規に作製した。これらのリン酸系塩はいずれも室温で液体であり、いずれも高い水素結合受容能を持ち、上述の Kamlet-Taft パラメータの β 値は1.0以上であった。これらのセルロース溶解能は予測通り高かった。しかし、水が共存するとセルロース溶解能が急速に低下することが認められ、バイオマス溶解には新たな戦略を立てる必要が生じた。その一つとして高極性で疎水性という物理化学的に困難が予想される特性を持つイオン液体の設計も行っている¹²⁾。

6. 親・疎水性が制御されたイオン液体

イオン液体の構成イオンを適切にデザインすると、粘性や極性、親・疎水性などの物理化学的性質を変化させることができる。しかし、イオン構造を変えると物性は段階的に変化するため、詳細な制御はできない。一方、イオン液体同士、あるいは他の分子性液体と混合すると、その溶液物性を混合組成に依存して連続的に変化させることができる。さらにイオン液体と分子性溶媒を混合してその挙動をみると、イオン液体単独では見られなかった新しい性質が次第に認められるようになってきた。多方面への応用を意識すれば、イオン液体と組み合わせるパートナーは水が望ましく、バイオサイエンス分野におけるイオン液体/水混合系の発展はめざましい。さらに、イオン液体の親・疎水性を適切に制御して、互いに混じり合わない液液二相界面を形成させることは、応用展開を拓げるものである。

一般にイオンは親水性であるが、疎水性のアニオンを成分とするイオン液体は水と相分離する。これら疎水性イオン液体/水二相系は安定で取り扱い易く、多方面で展開が期待されている。従来の“静的な相分離”に対して、温度変化などの外部因子により相挙動を“動的に”制御できるイオン液体/水混二相系が存在する。近年、我々は僅かな温度変化で相溶状態と相分離状態を可逆的に制御できるイオン液体/水混合系を報告した^{13,14)}。図3はテトラブチルホスホニウムカチオンとトリフルオロ酢酸アニオン

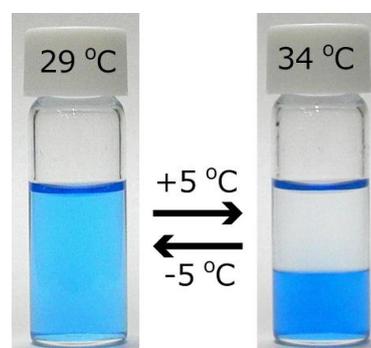


図3 可逆的に水と LCST 型の相転移を示すイオン液体の例

からなるイオン液体を 35 wt%となるよう水と混合すると、34°Cでは相分離し、29°Cにすると均一な溶液となり、再び 34°Cにすると相分離した状態に戻る様子を示している。冷却により相溶する下限臨界溶解温度 (lower critical solution temperature; LCST) 型の相挙動を示すイオン液体/水混合系は著者らの研究室ではじめて見出され⁴⁾、構成イオンに応じて室温付近を含む幅広い温度範囲で相溶・相分離を制御できる。水と LCST 型の相挙動を示すイオン液体は、アミノ酸誘導体塩¹³⁾やジカルボン酸塩¹⁴⁾など僅かなイオン種が報告されているだけであったが、構成イオンの親・疎水性のバランスが相挙動を支配する因子であり、親水性がある一定の範囲にあるイオン液体は水と混合すると LCST 挙動を示すことを明らかにした^{15,16)}。

7. イオン液体の次元制御

イオン液体は等方性の均一液体であるが、次元制御を行うと、様々な機能展開が期待できる¹⁷⁾。図4に示すように我々は、液晶性を示すイオン液体を積極的にデザインすることで、多様なナノ構造を形成する自己組織性イオン液体の構築について研究を進めている¹⁾。非相溶の骨格からなるイオン液体はナノスケールでの相分離を駆動力として様々な次元の構造を形成するようになる。目的の集合構造へと分子を自己配列させるためには、イオン液体を構成するイオンの形や相互作用を如何に制御するかが鍵となる。

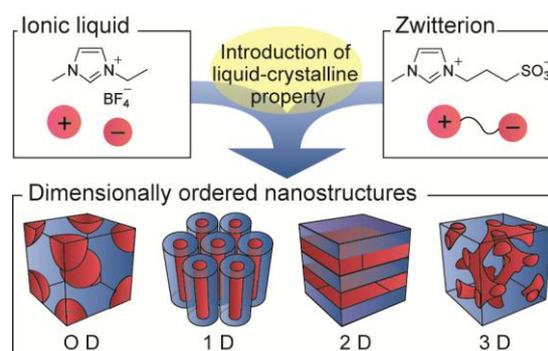


図4 自己組織化イオン液体の例

8. おわりに

イオン液体は単なる有機溶媒の代替物ではない。様々な機能を持った液体として、しかも従来の分子性液体とは異なる特性と併せて、様々な応用展開が図られている。機能設計には構成イオンの構造とイオン液体の特性の相関を明確に整理しておく必要がある。今後イオン液体の種類はさらに増えるであろうが、単に”新規構造“だけでは個性に値せず、目的に合致するイオン構造の設計指針が重要になるであろう。

<参考文献>

- 1) H. Ohno Ed., "Electrochemical Aspects of Ionic Liquids" 2nd Edition, Wiley (2011)
- 2) K. Fukumoto, M. Yoshizawa and H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2398 (2005)
- 3) T. Ohtake, M. Ogasawara, K. I-Akita, N. Nishina, S. Ujiie, H. Ohno, and T. Kato, *Chem. Mater.*, **12**, 782 (2000)
- 4) H. Ohno and K. Ito, *Chem. Lett.*, 751 (1998)
- 5) 大野弘幸, 荻原航, 燃料電池, **6**, 17 (2006)
- 6) K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno,

Biomacromolecules, **8**, 2080 (2007)

- 7) Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno, *Green Chem.*, **9**, 44 (2008)
- 8) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nature Materials*, **8**, 621 (2009)
- 9) M. Abe, T. Yamada, H. Ohno, *RSC Advances*, in press (2014)
- 10) M.J. Kamlet, J.L.M. Abboud, M.H. Abraham, R.W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877 (1983)
- 11) Y. Fukaya, A. Sugimoto, and H. Ohno, *Biomacromolecules*, **7**, 3295 (2006)
- 12) Y. Fukaya and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 4066 (2013)
- 13) K. Fukumoto and H. Ohno, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 1852 (2007)
- 14) Y. Fukaya, K. Sekikawa, K. Murata, N. Nakamura and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 3089 (2007)
- 15) Y. Kohno, H. Arai, S. Saita and H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **64**, 1560 (2011)
- 16) Y. Kohno and H. Ohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5063 (2012)
- 17) 向井知大, 吉尾正史, 加藤隆史, 大野弘幸 : 未来材料 **6**, 2 (2006)