

イオン液体の面白さ

東京農工大学大学院 共生科学技術研究部 ナノ未来科学研究拠点
大野弘幸

1. はじめに

イオン液体は面白い。今世紀に入ってから注目されるようになってきたが、一般の分子性液体とは全く異なる特徴を持った液体である。未知な部分も多いが、それだけ多彩な可能性を持っているとも言える。ここでは、イオン液体の面白さを紹介する。

イオンだけから構成される物質は塩と呼ばれ、通常は融点の高い結晶固体で存在する。ところが、ここで紹介するイオン液体は、イオンだけから構成される室温で液体の塩である。イオン液体 (ionic liquid) の日本での定義などはまだ不確定な部分があるものの、徐々に認識されるようになってきた。欧米では 100℃以下に融点を持つ塩を ionic liquid と定義しているのに対し、我が国では室温程度で液体の塩をイオン液体と呼ぶ¹⁾。イオン同士は強い静電的な相互作用力により、互いに束縛されているため、液体であっても蒸気圧がほとんどない。また、幅広い温度域で液状を保ち、ある程度の極性を有している。極性有機液体で揮発しないものは基礎研究から応用展開まで極めて多くの可能性を秘めている。ここでは、創薬に限ることなくイオン液体の様々な側面を紹介したい。

2. イオン液体を取り巻く研究分野

イオン液体が持つ特異な特性を活かせば、様々な分野への展開が期待される。既に多くの基礎研究が進んでいるが、最も盛んなのが環境にやさしいグリーン溶媒としての展開²⁾であろう。イオン液体が持つ特徴の多くは、様々な反応を行わせるのに十分魅力的である。特に蒸気圧が無く、大気中に飛散しないことは、近年のグリーンサステナブルケミストリーの立場からも望ましい。欧米で盛んとなっているグリーンケミストリーの流れに乗り、多くの研究者がイオン液体を反応溶媒として評価している。蒸気圧がないことは小スケールでの科学技術にもつながるため、開放系の Lab-on-a-chip 用の溶媒としても面白い。また、フッ素を含むイオンを構成要素とするイオン液体は水に不溶になることが多い。従ってこれらを混合すると二相分離し、上層に水が、下層にイオン液体がくる。この性質を利用すると、水相とイオン液体相の間での物質移動（抽出、分離、相間移動）の機能化も図れる。

一方、燃えない“電解質としての期待は大きく、単なる電気化学的な反応の電解質溶液の代替物としてだけでなく、移動型エネルギーデバイス用電解質溶液としても期待されている。しかし、電気化学的なデバイスにイオン液体を利用するときは、目的イオンの移動の可能性を充分吟味する必要がある。すなわち、リチウム（イオン）電池用の電解質はリチウムカチオンを伝導することが必須である。燃料電池では、プロトンの移動が性能を支配する。詳細は本講演との関連性が薄いので略すが、単にイオン伝導度が高ければどんなデバイスにも利用できる考えるのは早計である。

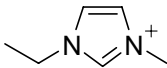
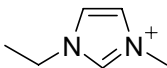
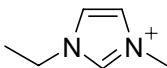
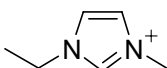
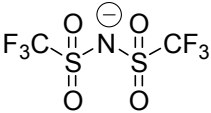
これらの他にも機能性潤滑油、アクチュエータ、など多くの利用が試みられている。蒸気圧のない粘性液体は潤滑油として有望である。さらに、水に不溶で毒性が(少)ないものが得られれば、関節中のプロテオグリカゲルの代替物や塗り薬の基剤として興味深い。有機物なので、機能席を導

入したり、物性をファインチューニングしたりできる。目的に応じて様々な機能や物性を持ったイオン液体を作ることもできるので、興味深い展開はこれから続出するであろう。イオン液体への機能の導入については後述する。

3. 塩の融点に及ぼす構成イオンの構造

さて、それではこのような興味深いイオン液体を設計するにはどうすればよいのだろうか。まず、塩の融点を下げる方法を紹介する。代表的な塩である塩化ナトリウムを溶融させるには 800°C 以上の加熱を要する。しかし 800°C の液体は取り扱いにくく、通常の利用はできない。そこで、塩の融点を下げることになるが、それには塩の結晶性を抑制すればよい。これにはいくつかの方法があるが、ここではイオンそのものの静電的な相互作用力を弱める方法について紹介する。静電的な相互作用を弱めるには、構成イオンの電荷を非局在化させるのが最も直接的な方法である。単にイオンの質量を大きくするだけでは電荷の非局在化は達成できない。 π 共役系のイオンや、電子吸引性基をつけたアニオンの利用などは極めて有用である。表 1 に種々のイオンの組合せで得られた塩の融点をまとめた。NaCl のカチオンを Cs^+ にするだけで融点は 150°C 低下する。これはカチオン

表 1 一連の塩の構成イオンと融点

Cation	Anion	$T_m / ^\circ\text{C}$
Na^+	Cl^-	801
Cs^+	Cl^-	645
$(\text{Pr})_4\text{N}^+$	Cl^-	241
	Cl^-	87
	NO_3^-	38
	BF_4^-	15
		-3

半径の増大に伴う表面電荷密度の低下が静電相互作用力を弱めるためである。カチオンを有機物にすると立体障害などの効果も付加することができ、一段と融点の低下が期待できる。例えば、テトラプロピルアンモニウムクロライドの融点は 241°C である。 π 共役した電子軌道を用いて正電荷を分散させるために 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを用いてクロライド塩 ($[\text{emim}]\text{Cl}$) を作ると、その融点は 100°C よりも下になる。次にこの emim を用い、アニオンを変えて、さらなる融点の低下を試みる。まず、硝酸塩にするとその融点はヒトの体温付近まで下がる。さらにテトラフルオロボレート塩にすると 15°C で溶融するようになる。そして、さらに電子吸引性のフッ素原子を 6 個も有するビス(トリフルオロメタンスルフォニル)

イミド (TFSI) アニオンを bmim と組み合わせると融点が氷点下の塩となる。このように、イオンの電子状態を変えることにより大きく融点を下げることが可能となる。有機物は 1000 万種を越えるほど多様な構造を誇っているので、イオン構造を変えることにより塩の融点は容易に制御できることになる。尚、詳細は略すが、融点、過冷却、及びガラス転移温度の 3 つの用語はイオン液体の融解現象を理解する上で重要である³⁾。

4. 機能を有するイオン液体

有機イオンはその構造の多様性が大きな特徴である。これは、機能を持ったイオン(及びそれらの塩)の設計をも示唆するものである。米国の Jim Davis 教授は数年前から Task specific ionic liquids を提案しており、機能を持ったイオン液体として具体的な例をいくつか報告している⁴⁾。彼らは1998年にはミコナゾールを出発物質とするイオン液体(図1)を合成し、薬剤への展開の足がかりとして

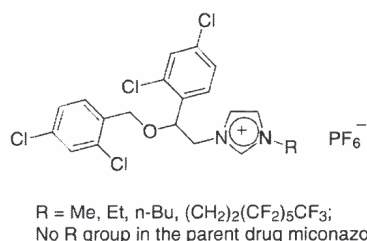


図1 ミコナゾールを出発物質とするイオン液体

いる⁵⁾。他にも選択的に炭酸ガスと結合し、濃縮プロセスにつかえる(ような)イオン液体や、サッカリンを原料とする甘い(?)イオン液体など、様々な展開を行い、我々を楽しませてくれている。

機能(低)分子と同じ展開で塩を設計できる点は興味深い。機能が導入された後、液体としての物性は必ず悪くなると言っただ方がよいだろう。これは上述のようにイオン間の相互作用の増加は必ず粘度増大や融点

(あるいはガラス転移温度)の上昇を招くためである。機能席を導入した分子が(一般に)高融点の固体となるのに対し、相当する機能席を持つ塩がイオン液体、あるいは比較的低融点の塩になることに意味を見いだせるかがポイントとなる。

我々も様々な機能を導入したイオン液体を設計し、特性を評価している¹⁾。カチオンとアニオンを共有結合で結んだ zwitterion 型イオン液体^{1a)}は電位勾配下でも移動しないので、電気化学的な溶

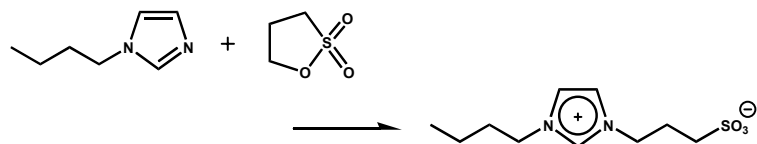


図2 Zwitterion 型イオン液体

媒としての展開に期待が持たれる。

図2に示すように合成も容易で、多くの誘導体を得られるため、構造と物性の相関が研究されている。融点が高いのが今後の課題であるが、様々な機能化につながる物質

である。

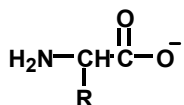
電気化学的な展開で重要なリチウムイオンやプロトンは半径の小さなイオンであり、静電的な相互作用が強いので、それらを構成成分とする塩の融点は一般に高い。従って、これらをイオン液体にすることは困難であると言われていた。しかし、我々はこれらをイオン液体にすることにも成功している⁷⁾。イオン液体間でのプロトン交換を可能にし、燃料電池用の電解質に展開する基礎も固めた⁸⁾。講演の趣旨が異なるので詳細は略すが、これらも機能化を狙ったイオン液体の設計の例である。

5. 生体分子由来のイオン液体

イオン液体の展開は、従来は不揮発性溶媒と電解質の2つが主流である。しかし、イオン液体の特徴はこれらの展開に留まることなく、様々な可能性を拓いている。もし、毒性の低いイオン液体が得られれば、その展開は一段と広がることになる。我々は低毒性イオン液体の作成を様々な試みているが、その一つに天然由来のイオンを用いる方法がある。我々の体内では様々な分子が働いてい

るが、それらをイオン液体にする研究を進めている。ここではそれらの一部を紹介する。

まず、最もインパクトのあるイオン液体はアミノ酸イオン液体⁹⁾であろう。



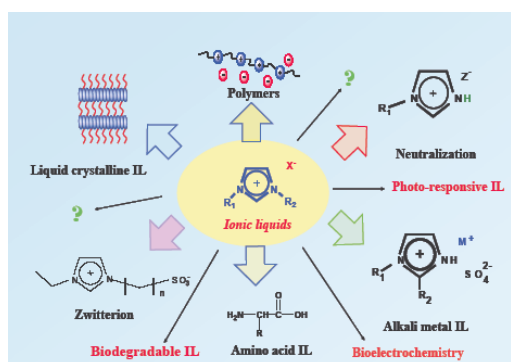
アミノ酸は構造を示すまでもないであろうが、同一の基本構造と種々の異なる基（左図の **R**）からなる。従って、これを構成イオンとしてイオン液体を作成すると、イオン構造と物性の相関解明にも有用である。アミノ基は弱塩基なの

で、このままでは良好なイオン液体にはなりにくいと判断し、カルボン酸を用いて、各種カチオンと塩形成をさせたところ、融点の低いイオン液体が多数得られた⁹⁾。現在は毒性試験を行っており、構造と毒性の相関も検討している。アミノ酸の誘導体からイオン液体を作成することもでき¹⁰⁻¹²⁾、展開に幅が出てきた。

他の生体物質由来のイオン液体や生体物質の溶媒としての新規イオン液体の展開などについては講演で触れる。

6. イオン液体の楽しみ方

イオン液体は新しい液体である。現在使われているほとんど全ての液体は分子性液体であるが、



イオン液体はこれらにはない魅力を多く有している。イオン液体を基礎とする展開は幅広く、我々が研究を楽しんでいるものでも、左図に示すように多彩である。中にはまだ夢のようなものもある。しかしながら、イオンの組み合わせは無限であるから、まだまだ見出されてはいない塩も多く、優れた特性を持つイオン液体が新たに見つかる可能性は非常に高い^{1,3)}。今後ますますイオン液体が多彩になり、我々の生活に近づいてく

ることを期待する。

参考文献

- 1) 大野弘幸監修、「イオン液体」シーエムシー出版 (2003), "Electrochemical Aspect of Ionic Liquids", Ed. by H. Ohno, Wiley Interscience, New York (2005)
- 2) 北爪智哉、「イオン液体」、コロナ社(2005).
- 3) 大野弘幸、化学と教育、**54**, 90 (2006).
- 4) J.H. Davis, Jr., *Chem. Lett.*, **33**, 1072 (2004).
- 5) J.H. Davis, Jr., K.J. Forrester, and T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8955 (1998).
- 6) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001).
- 7) W. Ogihara, M. Yoshizawa, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, 880 (2002).
- 8) W. Ogihara, H. Kosukegawa, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 3637 (2006).
- 9) K. Fukumoto, M. Yoshizawa, and H. Ohno, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 2398 (2005)
- 10) J. Kagimoto, K. Fukumoto, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2254 (2006)
- 11) K. Fukumoto and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 3081 (2006)
- 12) K. Fukumoto, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, in press (2006)