

イオン液体研究の始まりは分析化学か



山口 仁志

1 はじめに

最近、日本化学会第 87 春季年会（関西大学）と第 68 回分析化学討論会（宇都宮大学）において、イオン液体研究のプライオリティー（誰が一番初めにそれを行ったか）に関するポスター発表が五十嵐・酒井によって行われ、多くの関心と注目を集め話題となった。本稿では、講演要旨とその時配布されたイオン液体研究の第 1 報と目される論文の内容を中心に紹介する。

2 話題の焦点

まず、学会においてどのような内容が発表されたのか、分析化学会討論会での要旨¹⁾の抜粋を以下に示す。「【緒言】有機物で構成されるイオン液体の研究はいつから始まったのであろうか。1989 年 Igarashi と Yotsuyanagi は、フッ素系界面活性剤の一つであるパーフルオロオクタン酸イオン (PFOA⁻) と第四級アンモニウムイオン (Q⁺) を水溶液中で混合することにより、水に不溶な “an oily and transparent 2nd. phase (油状で透明な第二相)” が生成することを報告した²⁾。この第二相の液体は、イオン液体と称されているものに外ならない。この報告の中で、イオン液体の生成反応は、様々な溶質 (略) の均一液液抽出法に應用された。(中略) 本発表では、研究のプライオリティーについて言及する」と記述されている。

3 イオン液体分野における定説

これまでのイオン液体研究の第 1 報は、平山らの 2006 年の本誌進歩総説³⁾によると 1992 年に Wilkes と Zaworotko によって、水溶性のテトラフルオロホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムが報告され⁴⁾、これが室温で空気や水に対して安定に存在する最初のイオン

Did the Study of Ionic Liquids Begin from Analytical Chemistry?

液体とされている。現在、イオン液体の研究分野の人々の多くは、これを定説としている。何故、五十嵐らは今プライオリティーの主張をするようになったのか。それは、以下のような理由からである。イオン液体の研究は、2000 年以降急速に発展した分野である。現在毎日世界中のどこかで 3 報以上の論文が発表されていることからその勢いが推測される。1997 年にイオン液体を電気二重層キャパシタの電解液として使用した応用例が今日の発展の一つの起点となっている。その後のイオン液体の機能探索は、イオン液体中に含まれる微量な水分を不純物として考え、水分を敬遠する観点から研究が行われてきた。しかし、ここ数年、イオン液体の新しい機能を求めて、イオン液体を水と混和したり、あるいは水溶液中でイオン液体を相分離により生成させる研究が盛んに行われるようになってきた。最近の研究例を取り上げる。① 1999 年に金属イオンを錯体として通常の溶媒抽出法でイオン液体に抽出した最初の研究とされているもの⁵⁾、② 2006 年に水中からイオン液体にタンパク質を初めて抽出したとされる研究⁶⁾、③ 2007 年に有機陽イオン (カチオン) 水溶液と有機陰イオン (アニオン) 水溶液を水中で混合することによるイオン液体の生成反応を研究したもの⁷⁾、④ 2007 年にカルボキシル基を含むイオン液体を水と混和することにより、温度に依存して相体積が変化する現象を発見したとするもの⁸⁾、などがある。

4 プライオリティーにかかわる事実

発表の際に配布された原報²⁾には、以下の内容が書かれている。

1) 水溶液中における PFOA⁻ と Q⁺ のイオン対生成反応によって、それぞれの濃度に応じ、水に不溶な液体を生じる相分離現象が起こる。2) 生じた液体相は 16~30°C の温度範囲において相転移現象を起こす。3) 相分離現象と相転移現象を組み合わせた均一液液抽出法では、20 分以内に、様々な溶質 {アニオン性やカチオン性金属錯体、クロロフィル、金属タンパク質酵素のヘモグロビンなど} を定量的に抽出し、500 倍濃縮 (100 mL から 0.2 mL の液体相に抽出) ができる。

1)~3) の内容は、先に述べた最近の研究例 ①~④ に類似している。特に驚くことは、上記 ④ に関する事例が、科学雑誌⁸⁾に温度に依存した現象として写真が掲載されている。これは、1997 年に五十嵐・押手が執筆した本誌入門講座の「均一液液抽出法」⁹⁾の中にある写真 (本誌では初めての折り込みでカラー写真が掲載された) 番号 5 の 3 枚の写真と似ているので興味のある方は見比べていただきたい。また、微小な温度変化で起こる現象を示す詳細な実験データも、1989 年の原報²⁾における Fig. 1 に示されている。

5 PFOA⁻/Q⁺ はイオン液体か

イオン液体の定義は、無機物から成る「熔融塩」との区別から、長い年月議論が重ねられているが、厳密に区別する定義はない。定義に関する編著¹⁰⁾があるので詳しく知りたい方は参照されたい。現在では、『室温付近に融点を持ち、構成はイオンのみで、有機イオン（カチオンまたはアニオン、両方）から成る液体』が便宜上使用されている。融点も 150°C 以下（2000 年）、100°C 以下（2002 年）、ごく最近では 80°C 以下と変遷をたどっている。室温付近と定義するならば 25°C 前後ということになる。また、イオン液体に関する解説⁸⁾では、イオン液体の作製によく用いられるイオンとして表を掲載しており、その中にカチオンは Q⁺、アニオンはパーフルオロアルキル鎖でカルボキシル基を有する化合物が記載されている。この条件は、PFOA⁻ と Q⁺ の一つであるテトラブチルアンモニウムイオン (TBA⁺) から成る化合物と一致している。更に、現在 PFOA⁻ と類似構造を持つパーフルオロオクタンスルホン酸イオンと TBA⁺ から成る化合物は、試薬メーカーからイオン液体として市販されている（融点は 5°C 以下との表記がある）。そして、五十嵐・酒井は次の実験結果を発表した。「乾燥 Ar 気流下で固体の HPFOA と固体の TBA・Br の等モル量をそれぞれ乳鉢に入れ、粉碎・混合した。この時点で混合物は速やかに液体となった。減圧下で HBr を除去する操作を十分行ったのち、示差走査熱量計 (DSC) を用いて融点を測定したところ、-2.3°C であった」。この実験から得られた融点に関してはまさにイオン液体の定義をクリアしている。

6 おわりに

水を不純物として考えるイオン液体の研究が、年月を経て水との接点で新しい機能を探索する研究が盛んに行われるようになってきたところに、今回のプライオリティ主張のきっかけがあるように思われる。五十嵐らによって 1989 年に溶媒抽出討論会（東北大学）で発表された、わずか 4 ページの英文報告が Chemical Abstracts 誌に掲載があるため第 1 報と位置付けられた。これは 1992 年の Wilkes らが “ionic liquids” と名付け

る 3 年前に報告されたものである。分析化学分野から、しかも日本人が 1980 年代に有機物から成るイオン液体の先駆けとなる研究を行っていたことに、驚きを隠しえない。水の中で生成するイオン液体は、分離・濃縮溶媒として均一液抽出法へと応用されており、超高倍率濃縮分離システム (TRICOM 法¹¹⁾) や分離・回収法への応用を中心に有用な分離分析技術として発展している。現在 PFOA⁻ は生体蓄積性が問題視されている¹²⁾ が、研究室レベルではゼロエミッションが既に達成されている。また、PFOA⁻/Q⁺ 系に限らず、現在市販されているイオン液体は約 200 種類にも及ぶことを考えると、第 1 報に始まり、更に将来に向けての分析化学におけるその発展性は疑う余地のないところである。

文 献

- 1) 五十嵐淑郎, 酒井祐輔: 第 68 回分析化学討論会要旨集, p. 222 (2007).
- 2) S. Igarashi, T. Yotsuyanagi: Proc. Symp. Solv. Extr., p. 51 (1989) {Chem. Abst., 113, 8561f (1990)}.
- 3) 平山直紀: ぶんせき, 2006, 519.
- 4) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko: J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 965.
- 5) S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 1201.
- 6) K. Shimojo, K. Nakashima, N. Kamiya, M. Goto: Biomacromolecules, 7, 2 (2006).
- 7) 山口直子, 勝田正一, 工藤義広, 武田裕行: 日本化学会第 87 春季年会要旨集, p. 443 (2007).
- 8) 大野弘幸: 現代化学, No. 3, 16 (2007).
- 9) 五十嵐淑郎, 押手茂克: ぶんせき, 1997, 702.
- 10) 大野弘幸 (監修): “イオン液体 II—驚異的な進歩と多彩な近未来—”, (2006), (シーエムシー出版).
- 11) Y. Takagai, R. Akiyama, S. Igarashi: Anal. Bioanal. Chem., 385, 888 (2006).
- 12) 高柳俊夫: ぶんせき, 2006, 170.



山口仁志 (Hitoshi YAMAGUCHI)

独立行政法人物質・材料研究機構材料ラボ (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)。茨城大学大学院理工学研究科博士課程後期修了。工学博士。《現在の研究テーマ》高倍率分離濃縮法を用いた各種材料の微量元素分析。《趣味》テニス。