

## 疎水性イオン液体

### 1 はじめに

イオン液体 (IL, Ionic liquid) は、大まかに言えば「常温で液体状態にある塩」に当てはまる物質群を指す。厳密には「流動性を有するイオン性物質」であり、「常温」とはいかなる温度であるかについても種々見解があるが、一般に考える範囲ではおおむね上記の定義で支障はない。IL は、水や有機溶媒などの分子液体と異なる特性を有する液体であり、その中でも、水と混和しない疎水性イオン液体 (疎水性 IL) は、新たな非水溶媒としての利用可能性を秘めている。本稿では、分析化学における非水溶媒の代表的利用例である溶媒抽出法への疎水性 IL の適用を中心に解説する。(その他の分析化学的応用例については成書<sup>1)2)</sup>を参照されたい。)

### 2 疎水性 IL の構成と物性

#### 2.1 疎水性 IL の構成

イオン結晶はクーロン相互作用で強く安定化されるため、塩は一般に融点が高い。したがって、IL となるためには結晶化しにくいことが要件となることから、構成イオンの少なくとも一方がかさ高い (電荷密度が低い) ことが必須であり、かつ多少いびつな構造をしている (充填構造をとりにくい) 方が好ましい。(ただし、かさ高さが過剰になるとサイズ起因で融点が高くなる。) それゆえ、IL は通常オニウム塩である。代表的な IL 陽イオンとしては、1,3-ジアルキルイミダゾリウムイオン (とくに 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムイオン ( $C_n\text{mim}^+$ )) や *N*-アルキルピリジニウムイオン、*N,N*-ジアルキルピペリジニウムイオン、メチルトリオクチルアンモニウムイオン ( $N_{1888}^+$ ) などの第四級アンモニウムイオン、トリヘキシルテトラデシルホスホニウムイオン ( $P_{66614}^+$ ) などの第四級ホスホニウムイオンが知られている。

IL が疎水性となるためには、陰イオンの選択が重要である。IL 陽イオンの疎水性が十分に高ければ、 $N_{1888}\text{Cl}$  (Aliquot<sup>®</sup> 336) や  $P_{66614}\text{Cl}$  (Cyphos<sup>®</sup> IL 101) などのようにハロゲン化物でも疎水性となるが、 $C_n\text{mim}^+$  などは疎水性がそれほど高くないためハロゲン化物は親水性であり、疎水性実現のためにはかさ高い陰イオンを用いる必要がある。初期にはヘキサフルオロリン酸イオン ( $\text{PF}_6^-$ ) がよく用いられていたが、加水分解により徐々にフッ化水素を生じるという問題もあり、最近では主にビス (トリフルオロメタン) スルホンイミドイオ

ン ( $\text{TF}_2\text{N}^-$ ) が選択される。(このような含フッ素陰イオンには、IL の粘性を下げて液体 (溶媒) として利用しやすくするという利点もある。) IL はしばしば「デザイナー溶媒」と称され、物質設計の自由度が高いとされているが、疎水性 IL に限って言えば陰イオンにあまり自由度がなく、陽イオンのアルキル鎖の選択で物性制御が行われることが多い。

なお、旧来より溶媒抽出法において「液状イオン交換体」として用いられている化合物群が存在するが、そのうち疎水性 IL に該当するものは  $N_{1888}\text{Cl}$  などの第四級アンモニウム塩 (液状陰イオン交換体) がほとんどである。

#### 2.2 疎水性 IL の合成法

IL はオニウム塩であるから、一般的なオニウム塩合成法が適用できる。すなわち、1-アルキルイミダゾールや三級アミンなどとハロアルカンを反応させることでハロゲン化物を合成可能であり、それ以外の塩はハロゲン化物からメタセシスによって合成するのが一般的である。合成自体は難しくないが、共存不純物が物性に影響するため精製に気を配る必要がある。また、通常は乾燥 (水分除去) が重要となるが、溶媒抽出法への適用では結局水飽和となるため厳格な乾燥はあまり意味がない。ちなみに、この精製と乾燥の難しさのため、市販の疎水性 IL は溶媒としてはかなり高価である。

なお、1-アルキルイミダゾールや三級アミンと酸との組み合わせによっても IL を形成することが可能であるが、このような弱塩基塩の IL を水相と接触させる場合には pH の影響を受けやすくなることに注意が必要である。

#### 2.3 疎水性 IL の物性

疎水性 IL は塩であるから、水への溶解平衡はその平衡定数である溶解度積の支配を受ける。例えば、よく用いられる比較的疎水性の低い IL である  $C_4\text{mimTF}_2\text{N}$  の水への溶解度積は  $2.9 \times 10^{-4}$  (溶解度としては  $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ )<sup>3)</sup>であり、一般の疎水性有機溶媒よりは水に溶けやすい。この溶解度積依存性は、IL のイオン交換特性とも密接に関連する。

疎水性 IL への水の溶解度はおおむね 1 wt% 前後であるが、水の分子量は IL の式量よりかなり小さいため、これをモル分率に変換すると 0.2 程度となる。すなわち、水が飽和した疎水性 IL は混合溶媒と考える必要があり、純粋な IL とは溶媒としての性質が若干異なってくる。

ILの粘性は水や有機溶媒と比較してかなり高く、 $\text{Ti}_2\text{N}$ 塩で2~3桁、ハロゲン化物では約4桁高い粘度を示す。(ただし水飽和ILでは粘度が半分程度に低下する。)このことは疎水性ILを溶媒として使用する場合に懸念材料となるが、微小液滴として使用する場合には凝集性の点で有利にはたらく。

その他ILの特徴としては、蒸気圧が極めて低くかつ難燃性であることから、有機溶媒と比較して事故リスクが小さいことが挙げられる。その代わり蒸留回収が不可能であることから、ILのリサイクルには多少の工夫が必要である。

### 3 溶媒抽出法における疎水性IL

#### 3.1 抽出相溶媒としての利用

IL研究の歴史的経緯<sup>4)</sup>から、最初に注目された疎水性ILはイミダゾリウム塩であり、抽出相溶媒としての利用研究もイミダゾリウム塩が中心である。IL-水間の物質分配を最初に論じた報文<sup>5)</sup>では $\text{C}_4\text{mimPF}_6$ が用いられているが、この時点で既に疎水性IL相のもつ二つの特性、「比較的高極性の非水溶媒」「陽陰両イオンに対応する液状イオン交換体」が示唆されている。

まず前者であるが、一般に疎水性ILの極性は高級アルコール程度とされており、IL間での差は比較的小さい。また、陽イオンに $\pi$ 共役系を有するイミダゾリウム型ILやピリジニウム型ILなどは、芳香族化合物の抽出に有利とされている。これに対し、後者の特性は構成イオンの疎水性に依拠しており、陽イオンの疎水性が高い $\text{N}_{1888}\text{Cl}$ や $\text{P}_{66614}\text{Cl}$ などでは陰イオン交換抽出のみが可能であるのに対し、イミダゾリウム型ILでは陽陰イオン両方のイオン交換抽出が可能となる。陰イオンが共通するIL相互間で比較すると、陽イオンの疎水性が高くなるほど陽イオン交換には不利に、陰イオン交換には有利に作用する。なお、この陽イオン交換特性はIL研究の初期から注目されており、金属イオン抽出に関する最初の報告<sup>6)</sup>も $\text{Sr}^{2+}$ -クラウンエーテル錯体の陽イオン交換抽出である。

金属イオンのキレート抽出では、十分な疎水性(親IL性)が確保されれば電荷中和が不完全な陽イオン錯体、過剰に中和された陰イオン錯体でもイオン交換により抽出されうる。また、抽出相が水分子を多く含む高極性であることから、配位不飽和(水和水が残余した)状態の錯体も抽出されうるが、抽出の際に水分子が配位したまま抽出される場合<sup>7)</sup>と、水分子がIL陰イオンに配位子交換されて抽出される場合<sup>8)</sup>とが確認されている。

#### 3.2 マイクロ抽出法への適用

ILは粘性が高く凝集性があることから、マイクロ抽出法における抽出相としての利用に適した溶媒といえる。その際、単純に抽出相体積を小さくする方法や、適

当な分散媒(水溶性有機溶媒)を用いて擬似的な均一相を形成させた後に分相させる分散液液マイクロ抽出(IL-DLLME)の他、ILの特性を利用したさまざまなマイクロ抽出法が開発されている。具体的には、シリンジの針先からILをぶら下げて抽出相とする単一液滴マイクロ抽出(IL-SDME)や、水への溶解度の温度依存性を利用してILを含む均一溶液から冷却により抽出相を形成させる低温誘導凝集マイクロ抽出(CIAME)、まず親水性ILを水相に加えてから系内でメタセシスにより抽出相を形成させる*in situ*分散液液マイクロ抽出(*in situ* IL-DLLME)などの手法が挙げられる。

#### 3.3 抽出剤としての利用

疎水性ILを抽出相有機溶媒に添加して抽出剤として用いる手法は、旧来より $\text{N}_{1888}\text{Cl}$ などで広く用いられてきている。この場合、疎水性ILは専らイオン交換体として機能する。粘性の問題はクリアされるが、液体でなければならない理由は混和性以外には特にない。

これとは異なる例として、ILの構成イオンに配位サイトなどのターゲット捕集機能を付与した物質群が種々開発されており、これらはTask-specific ionic liquid (TSIL)と呼ばれている。TSILはILの誘導体ではあるが、厳密にはILではない場合も多い。TSILはILとの親和性が高いため、IL抽出系における抽出剤として用いられるほか、通常有機溶媒系で用いられることもある。また、TSIL自体を抽出相とする例も存在する。

### 文 献

- 1) S. Carda-Broch, M. J. Ruiz-Ángel (Eds.): "Ionic Liquids in Analytical Chemistry: New Insights and Recent Developments", (2022), (Elsevier, Amsterdam).
- 2) 大内幸雄 (監修): "イオン液体の実用展開に向けた最新動向", (2022), (シーエムシー出版).
- 3) M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. I. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J. A. P. Coutinho: *J. Phys. Chem. B*, **112**, 1604 (2008).
- 4) J. S. Wilkes: *Green Chem.*, **4**, 73 (2002).
- 5) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, **1998**, 1765.
- 6) A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, S. T. Griffin, R. D. Rogers: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3596 (2000).
- 7) M. P. Jensen, M. Borkowski, I. Laszak, J. V. Beitz, P. G. Rickert, M. L. Dietz: *Sep. Sci. Technol.*, **47**, 233 (2012).
- 8) H. Okamura, H. Sakae, K. Kidani, N. Hirayama, N. Aoyagi, T. Saito, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura: *Polyhedron*, **31**, 748 (2012).

[東邦大学理学部 平山 直紀]