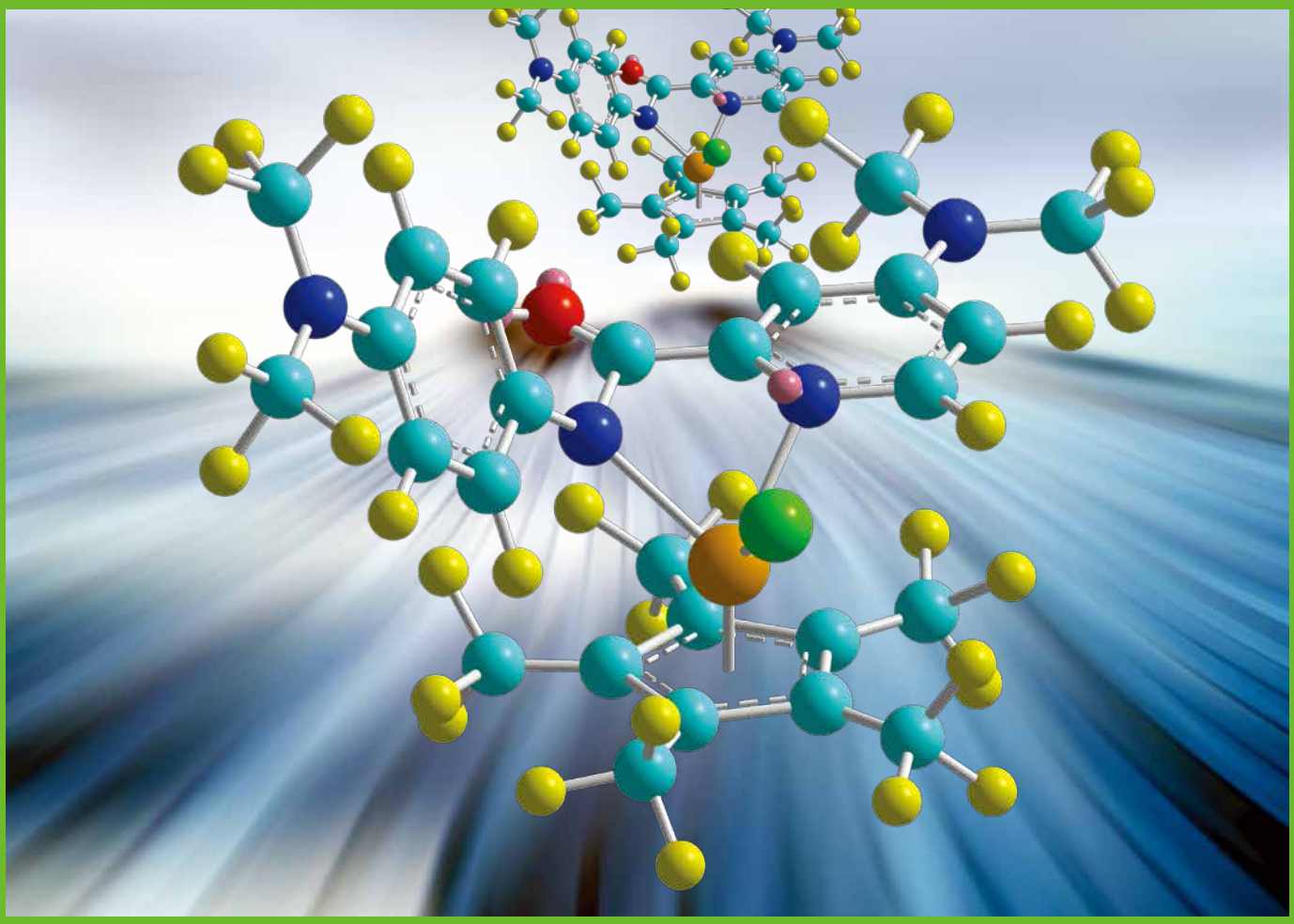
THE CHEMICAL TIMES

2017 No.4(通巻246号)
ISSN 0285-2446

特集 イオン液体

● 外部刺激に応じて相溶/相分離挙動を示すイオン液体/水混合系 ―― 大野 弘幸 02
● バイオプロセスにおけるイオン液体 ―― 伊藤 敏幸 08
● イオン液体を用いた真空材料プロセス ―― 松本 祐司 丸山 伸伍 14
● イオン液体の凝縮性ガス吸収特性とその応用 ―― 河野 雄樹、牧野 貴至 金久保 光央 20



URL http://www.kanto.co.jp
KANTO CHEMICAL CO., INC.

外部刺激に応じて相溶/相分離挙動を示すイオン液体/水混合系

Ionic Liquid/water mixtures showing miscible/immiscible phase changes induced by outer stimuli

東京農工大学　学長　**大野 弘幸**
Hiroyuki Ohno Ph.D (President)
Tokyo University of Agriculture and Technology

キーワード　相転移、親疎水バランス、動的変化

01 水はイオン液体科学の敵か?

イオン液体が知られるようになると同時にこれらの物理化学研究が盛んになり、この興味深い材料の本質を追求する動きが世界中で起こった。特に構成イオン構造がイオン液体の物理化学的な特性にどのように影響するのかが大きな課題であった。そのためには解析するイオン液体の純度を上げる必要があった。当時の様々なイオン液体の物性を解析した多くの論文を比較してみると、同一構造のイオン液体であっても報告されたそれらの物性は同一ではなかった。それはイオン液体の純度が一定ではなかったためであり、未反応物質、有機溶媒、さらには環境中から混入した水分などが影響しているとされた。英国クイーンズ大学のSeddon教授は「元素分析やイオンクロマトグラフィーのデータが記載されていない論文で議論されているイオン液体の物性値は信用できない。」と、精製の重要性を繰り返し説いていた。

イオン液体本来の物理化学的な性質を明らかにするためには、どうしても純度の高い試料を作り分析する必要があった。換言すると、夾雑物の存在は少量でもイオン液体の物性に大きな影響を及ぼすのであった。ということは、イオン液体にわずかに分子性液体を意図的に添加すれば、系の物性を大きく変えることができるということになる。従って、イオン液体の機能設計や物性制御にはイオン液体を構成するイオンの構造を変化させる方法が正攻法であるが、図1[1)]に模式的に示すように、イオン液体に水のような分子性液体を添加する方法が有力であるという認識が高まってきた。特に添加量を変えることにより、物性のfine tuning も可能になるという長所も有する。これは、イオン構造を変えて物性を段階的に変えるという方法論よりも優れた方法論であると考えることもできる。

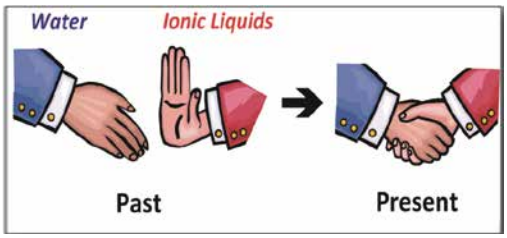


図1　これまでのイオン液体科学と今日のイオン液体科学の水に対する認識と対応(模式)[1)]。混入する水は純粋なイオン液体の物性解析には厄介な敵であったが、イオン液体の機能設計には少量の添加で物性を大きく変えることのできる有力な添加剤である。

02 冷却すると相溶する?

イオン液体はイオンだけで構成されているため、水と良く混ざると思われている。しかし、水との親和性は構成イオン種によって大きく影響を受ける。たとえばビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Tf_2N) アニオンなどフッ素を含むイオンから構成される一連のイオン液体は水にあまり溶解しない。一方、クロリドアニオンや酢酸アニオン、硝酸アニオンなどを持つ塩は水と混和しやすい。このように、イオン液体は水と相溶するものと相溶せずに相分離するものとに分けることができる。特に水と相分離するイオン液体は物質分離操作や不均一反応相の設計などに有用である。しかし、これらふたつの状態を可逆的にとる系ができれば、さらなる応用展開が期待できる。

我々はこれまでに数百種類を超えるイオン液体を合成し、物性を解析してきた。それらの中の重要なテーマの一つにアミノ酸イオン液体[2)]がある。その研究を遂行している間に、当時博士後期課程の学生であった福元君が興味深い結果を見出した。それはアミノ酸を疎水性アニオンにしてイオン液体を形成させたものの中で、ある種のイオン液体を水と混合して冷却すると相分離していたものが相溶したというものであった。これまで有機物と水を混合したものが、昇温すると相分離し、冷却すると相溶するという例は知られていた。下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature (LCST))型の相転移は通常の「加熱して溶解する系」とは逆の傾向であり、興味深い現

象である。実例を図2に示すが、わずか3 ℃の変化でこのように大きな相変化を示す例は無い。tetrabutylphosphonium trifluoromethanesulfonylleucinate(IL1) と水を混合すると、25 ℃では相分離しているが、攪拌しながら温度を徐々に下げると、次第にイオン液体相への水の溶解度が上昇し、22 ℃で完全に混和した均一溶液となった[3]。均一になったこの溶液を再び25 ℃に加熱すると、白濁が生じた。これを25 ℃で10分間静置すると二相分離状態に戻った。このダイナミックな相転移挙動は何回でも繰り返し可能であり、相溶・相分離を繰り返しても相転移温度は変化しなかった。またこの系は3 ℃というわずかな温度差で相溶性を大きく変化させられる点も特筆すべき特徴である[3]。

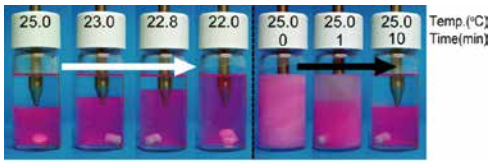


図2　tetrabutylphosphonium trifluoromethane-sulfonylleucinate(IL1)を着色し、水と25 ℃で混合すると相分離するが、22 ℃に冷却すると完全に相溶する。この変化は温度のみに依存しており、可逆的に起こすことができる。

多くのイオン液体を精査することにより、このような可逆的な相分離挙動を示すイオン液体/水混合系をいくつか見出すことができた。親水性のイオン液体ではこのようなことは起こらないが、疎水性のイオン液体の中にいくつか例を見出すことができた。それでは、このような相転移を示すイオン液体の設計は可能であろうか?さらには積極的に相分離挙動を制御することは可能なのであろうか?

03 LCST型相転移の制御

水と混合し、温度をわずかに変えるだけで相溶/相分離状態を可逆的変化させることのできるイオン液体を見出すことができたが、この現象を応用する上でその転移温度の制御は重要である。図3にtetrabutylphosphonium benzenesulfonate derivativesを水と混合した時の水分量と転移温度の関係を示す。図中各プロットより高温側では相分離状態であるが、各プロットよりも下側では均一に混合した状態となる。水との混合比を変えると完全相溶するための温度も変わってくることが分かるが、ポイントはアニオンのベンゼン環にメチル基を導入すると水と相分離する相転移温度が低下することである。即ち、構成イオンをより疎水性にすると水との相分離温度が低下するのである[4]。この傾向はカチオンの疎水性を変えた時でも観測される。同一のアルキル鎖を有するオニウムカチオンであっても中心元素が窒素のアンモニウムカチオンとリンのホスホニウムカチオンを比較すると、後者の方の転移温度が低かった。これもホスホニウムカチオンの方が疎水性が高いことに対応している。即ち、構成イオン両者の疎水性を高めると水と混合後の相転移温度をより低下させることができる[4]。

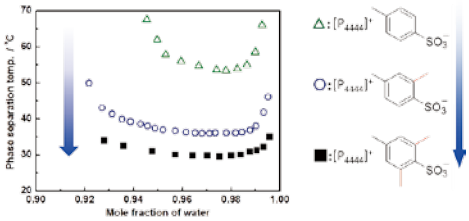


図3　アニオンの疎水性を変えたことに伴うイオン液体/水混合系の相転移温度のシフト

より低い相転移温度を与えるイオン液体の方がより疎水性であることが明らかになったので、種々のイオン液体を合成し、それらを水と等量混合し、相転移温度を決定した。親疎水性の異なる多種のイオン液体を合成し、水と混合して各種温度で相状態を解析するという単調で根気を必要とする実験を河野雄樹君がやり遂げてくれた。その結果をもとに構成イオンを並べてみると図4のような相関が得られた。この結果から定性的にではあるが、カチオンとアニオンそれぞれの疎水性を比較できるようになった。それと共に疎水性のイオン液体と親水性のイオン液体のグループの間に、水と混合後にLCST挙動を示すイオン液体が存在することが分かった。こうしてどのようなイオンを組み合わせれば、水と混合後にLCST型の相転移を示すようなイオン液体が得られるのかという指針が見えるようになってきた。

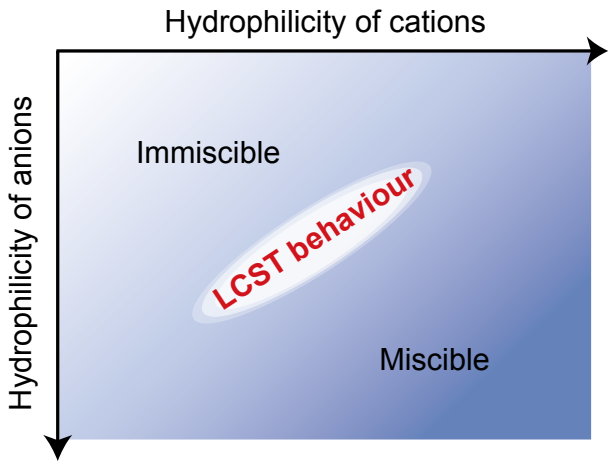


図4　構成イオンの親疎水性と得られるイオン液体を等量の水と混合した時の相状態の関係

04 イオン液体の親疎水性評価

イオン液体の疎水性を高めれば、水と混合後の相転移温度を下げることができることを紹介したが、イオン液体の疎水性を的確に示す物理化学的な尺度は無い。そこで、河野君は疎水性イオン液体に十分な水を加え、相分離状態が安定した後にイオン液体相の飽和含水率をKarl-Fischer滴定法を用いて決定した。平衡状態になった飽和含水量から1イオンペアあたりに存在する平均水分子数を決定し、これを疎水性の尺度として考えた。図4のすべてのイオンの組み合わせの中で、親水性のイ

オン液体以外のものの水分子数を比較すると、LCST挙動を示すイオン液体の平均水分子数は7以上であり、降温に伴い増大することが分かった。水と常に相分離する疎水性イオン液体に含まれる水分子数は6以下であり、測定したすべての温度で6以下を保っていた[4]。このようにLCST型の相転移を示すイオン液体は飽和含水量が1イオンペアあたり常に7水分子以上であることが明らかになった。この数値を上手く使えば、LCST型の相転移を示すイオン液体の探索につながるだけでなく、イオン液体の疎水性を定量的に議論できるようになるかもしれない。尚、この1イオンペアあたり7分子の水という数値はイオン液体/水混合系の様々な現象の閾値にも関係しており、ある種のmagic number である[5]。

05 水溶性タンパク質の分離

この可逆的な相転移を様々な分野に応用することを視野に入れた場合には、イオン液体と組み合わせる液体は水であることが望ましい。また、常温・常圧で簡単に操作できることも消費エネルギーの節約につながり、重要である。今回紹介するイオン液体は大気圧下かつ室温付近のわずかな温度変化で水との相溶・相分離を制御できるため、今までにない省エネルギー型の分離・抽出溶媒系として極めて有望である。

当時研究室のポスドクであった藤田恭子さんは各種イオン液体/水混合系に代表的なヘムタンパク質であるシトクロムcを加え、安定に溶解できる系を探索していた。これを見ていた河野君がLCST型の相転移挙動を示すイオン液体/水混合系にシトクロムcを導入し、温度変化に伴う相転移を引き起こし、溶解性の変化を追跡してみた。シトクロムcを水溶液とし、tetrabutylphosphonium trifluoromethanesulfonyl-leucinate(IL1)の上相に25 ℃で加え、静置した後20 ℃に冷却したところ、均一相となった(図5、中央)。この溶液を再び25 ℃に戻したところすべてのシトクロムcがイオン液体相に移動した。当時、この結果は予想に反したものであり、全く説明がつかなかった。即ち、水溶液がタンパク質の最適な溶媒であるという不文律のようなものが新しい発想を遮っていた。さらに、この初期の相分離状態を25 ℃で保持していても水相からイオン液体相へのシトクロムcの相間移動は起こらないことから、単なる平衡論でも議論できなかった。

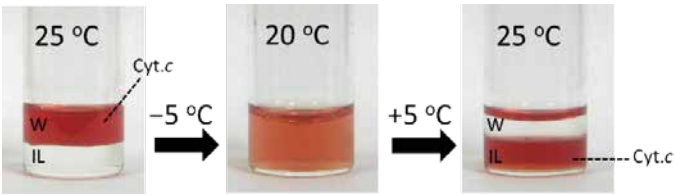


図5　イオン液体の上相にシトクロムc(Cyt.c)を溶解させた水溶液を25 ℃で加え、20 ℃に冷やして均一相にし、再び25 ℃に昇温させると、シトクロムcはイオン液体相に移動した。

ではなぜ、シトクロムcは水を嫌ってわざわざイオン液体相に移動したのであろうか?タンパク質が水相よりもイオン液体相を好むという現象は当時の我々には生化学的に理解できなかった。コリニウムリン酸二水素塩など特定のイオン液体に少量の水を添加したものはタンパク質の良好な溶媒となることは既に藤田さんらが報告している[6]が、特定のイオンの組み合わせに限られるため、この系とは異なる現象である。イオン液体相には一般の生化学的な研究で用いられている緩衝水溶液とは比較にならないほど高濃度の塩が含まれているため、緩衝溶液の塩濃度を高めてゆく議論の延長には、解は見いだせない。そこでこれらの2相の成分を解析してみたところ、相分離後のイオン液体相に含まれるイオンの濃度が溶解に大きく寄与していることが強く示唆された。イオン液体濃度が異なる水溶液を用意し、その中にシトクロムcがどの程度溶解するのかを決定した[7]。その結果、図6に示すように、イオン液体濃度が0.1 mol/Kg 程度まではイオン液体を加えた水溶液はシトクロムcを良く溶解したが、それを超えると溶解性は急激に低下し、0.2 mol/Kg 前後でほぼ溶解しなくなってしまった。いわゆるsalting out が起こっていることが明確になった。興味深いのはさらにイオン液体濃度を高めると、シトクロムcの溶解度は再び上昇し(salting in)、0.5 mol/Kg を超えるとシトクロムcの良い溶媒として挙動することが明らかになった。一度相溶させたイオン液体/水混合液中のイオン液体の濃度はグラフ中のMで示す0.8 mol/Kg 程度であるためシトクロムcは良く溶解していることが分かる。これを再び25 ℃にすると図6中の右側のような相分離状態となるが、この時の水相中のイオン液体の濃度は0.2 mol/Kg であり、ちょうどsalting out の状態であった。すなわち、シトクロムcはこの塩濃度の水溶液には溶けにくいことを示している。一方、温度変化により均一相にさせた後に相分離させたイオン液体相は水が含まれており、イオン液体濃度としては2.0 mol/Kg 程度であることが水分測定から計算された。図6中のIL と書かれた矢印の濃度に相当するが、ここではsalting in が再び起こっており、このイオン液体相にはシトクロムcは溶解できることになる。すなわち、再び相分離したこの系では、水相ではsalting out が起こり、イオン液体相では salting in が起こるため、シトクロムcは水相を嫌い、イオン液体相に移動したことが分かった。

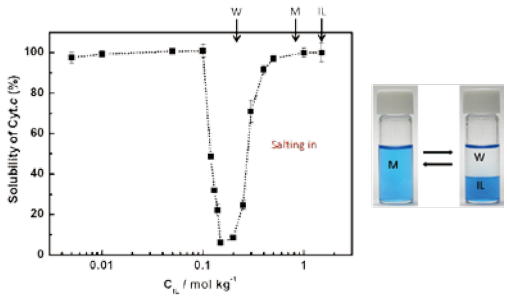


図6　イオン液体濃度の異なる水溶液中でのシトクロムcの溶解度[7]
M:均一混合状態、W:相分離後の水相、IL:相分離後のイオン液体相

このsalting outするイオン液体濃度はタンパク質によって異なっていた。たとえばペルオキシダーゼなどは、salting outするイオン液体濃度がさらに高濃度側に存在している。換言すると、このLCST型の相転移現象を使うことにより、水溶性タンパク質を瞬時に分離させることができる。たとえば、シトクロムcとブルー銅タンパクであるアズリンを混合して水に溶解させ、それをイオン液体(ここではtetrabutylphosphonium trimethylbenzenesulfonate (IL2)を使用)の上相に35 ℃で加えた。これまでの実験と同様に30 ℃に冷却し、再度35 ℃に

すると、図7に示すように、アズリンは水溶液中に残り、シトクロムcはイオン液体相に移動した[7]。このように水溶性のタンパク質の溶解性に及ぼす塩濃度の違いを巧みに使えば、LCST型の相転移挙動を使ってわずかな時間で水溶性タンパク質を分離できる。イオン液体相に溶解しているタンパク質を水相に戻すことも可能なので、これまで煩雑な作業が必要であった水溶性タンパク質の分離法としても興味深い。

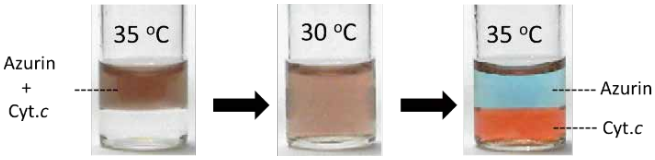


図7　アズリンとシトクロムcの混合物はLCST型挙動で素早く分離できる[7]。

ここで使用したイオン液体(IL2)は水と混合すると30 ℃と35 ℃の間でLCST型の相転移を示す。生体分子を扱う場合、生理温度で取り扱うのが望ましいので、このイオン液体を利用した。すでに図3で説明したように、イオン種を適切に選択することにより、所望の温度で相転移する系を設計することは容易である。なお、温度を変えずに相転移を制御することも可能である。例えば、二酸化炭素バブルと窒素ガスバブルを交互に行うことにより、相状態を制御できることが河野らにより報告されている[8]。この場合、酸や塩基を加えずに系のpHを変化させ、それに対応して相状態が変化するところがポイントである。酸や塩基の添加でも同様な相転移を引き起こすことができるが、添加を繰り返すうちに中和に伴う塩濃度が高くなり、相転移挙動に大きく影響してしまう。

06 ケミカルポンプ

LCST型の相転移を示すイオン液体は、高分子化しても同様の相転移を示すものと期待された。そこで早速重合性のイオン液体を作成し、評価してみた。たとえば、tetrabutylphosphonium styrenesulfonate (IL3) はモノマーの状態で水と混合するとLCST型の相転移を示し、これをラジカル重合して得られる高分子電解質(PIL3)も水中でLCST型の相転移を示す。PIL3 が10%となるように水に溶解させ、温度を変化させると57 ℃を超えると系が急速に濁り、相分離する(図8黒線)[9]。59 ℃では透過度は1%となり、わずかな温度変化で大きく透過度が変化する様子が分かる。これはほぼ可逆的で、冷却すると再び水に溶解するようになる(図8黒点線)。では、この転移温度を自在に動かすことは可能であろうか?上述のように、図3で説明したように、イオン液体の疎水性を上げれば、転移温度は低下する傾向がある。そこで、ポリマー中のtetrabutylphosphoniumカチオン($[P_{4444}]^+$)の4本のアルキル鎖の一本だけを少し長くしたtributylhexylphosphoniumカチオン ($[P_{4446}]^+$)を共存させた。具体的にはIL3とtributylhexylphosphonium styrenesulfonate (IL4)を共重合することにより得られるポリマーを使用した。これらのモノマー組成を変えることにより疎水性を連続的に変えることができる。たとえばIL3:IL4が7:3の共重合体では図8中、青線で示すように、IL3のホモポリマーと比較して転移温度を20 ℃低下させることができる。この場合でもヒステリシスはほぼ認められず、シャープな温度応答を示す。

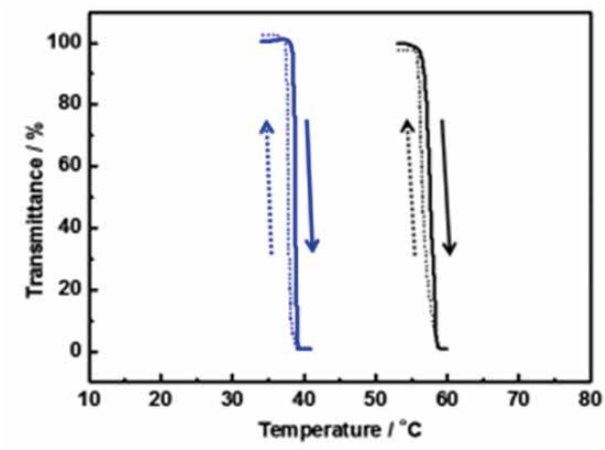


図8　高分子化したイオン液体の水中での分散状態の制御[9]。黒線:PIL3、青線:IL3 とIL4 の共重合体、実線は加熱時、点線は冷却時の応答。

では、このような水中でLCST型の相転移に伴って溶解度が変わるポリマーを分子内あるいは分子間架橋してゲルにすると、どのような機能が発現するのであろうか?イオン液体ポリマーをゲルにするのは容易である。ポリマーを適切な2(or 3)官能性架橋剤でゲル化させたり、重合性架橋剤や複数のビニル基を持つモノマーと一緒に重合反応させたりすることにより、イオン液体ポリマーゲルを得ることができる。しかし、LCST型の相転移に伴って水和状態が変化するようにするには、相当な試行錯誤が必要であった。架橋剤量が少ないと、得られるゲルの力学強度に問題が残る。しかし、架橋剤量を多くすると、ガチガチのゲルとなり、温度応答を示さなくなる。河野君と出口由希さんは架橋剤のみならずイオン液体構造も含め様々な候補を検討し、図9に示すようなポリマーを提案してきた。これも微妙な疎水性の制御を行った結果提案された構造であるが、カチオンのアルキル鎖の一つの炭素数を8と6にしたものを組み合わせて共重合した[10]。予想通りx値の増大、すなわち、共重合体がより疎水性になると、相転移温度が低下した。この予備実験の後、架橋剤量を適切に設定してゲルを作成した(x=0.4)。このゲルは期待した通り25 ℃で水を吸い、50 ℃で水を吐き出した(図10)。しかし、温度変化を繰り返すと、ゲルに亀裂が入り、最後にはゲルが破壊されてしまった。ゲルの強度とLCST型の温度応答性の維持がtrade off の関係になっているため、ゲル形成における諸条件の微調整が重要となってくる。

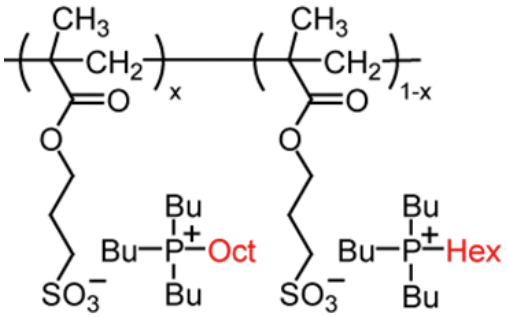


図9　poly(($[P_{4448}][MC_3S]$)$_x$-co-($[P_{4446}][MC_3S]$)$_{1-x}$)の構造[10]

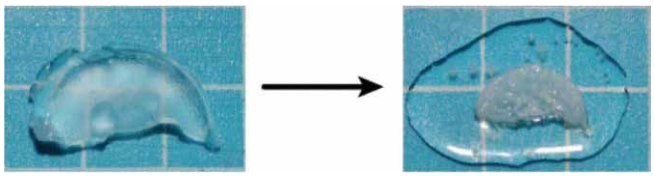


図10　LCST型の相転移を示す高分子化イオン液体をゲル化したもの[10]。25 ℃(図中左側)では吸水状態であるが、これを50 ℃(図中右側)にすると水を吐き出し、収縮した。

そこで、出口さんたちはさらにポリマー構造を工夫した。最終候補に残ったゲル[11]で温度応答性を追跡すると、図11に示すように繰り返し水を吸脱着するゲルであることを明らかにした。しかも、図10に示したイオン液体ゲルよりも吸脱着できる水の量を10倍ほど多くすることにも成功した。このようなゲルには、水を吸い上げ地上で温められると水を放出するポンプのような役割が期待される。

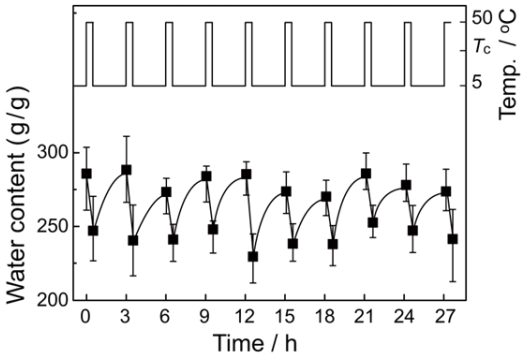


図11　架橋剤などを改善し、繰り返し応答を可能にしたイオン液体ゲルによる水の吸脱着挙動[11]。

まずは、架橋していないイオン液体ポリマーを図12のn=5のモノマーから作り、塩濃度の異なる水溶液中でLCST型の相転移を解析した。NaCl濃度が75 mmol/Lの水溶液中では図13の■で示すような透過度変化を示した。これはこれまで観測してきた挙動と同じで、昇温に伴い脱水和が起こり、ポリマーの溶解度が低下し、溶液が濁ることを示している。ここでNaCl濃度を150 mmol/Lにしたところ、図13の●で示すように、相転移温度が12 ℃ほど低下した[12]。これは添加塩による高分子電解質のsalting out 現象として理解できる。さらにNaCl濃度を増大させると相転移温度は益々低下してしまった。

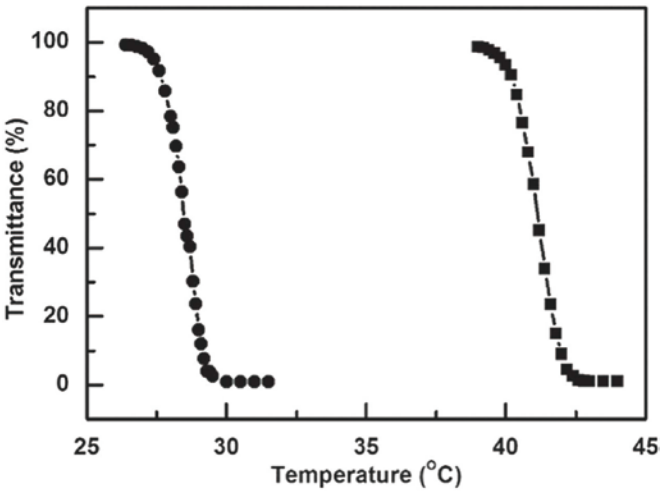


図13　対アニオンをCl⁻とし、疎水性の強いカチオンモノマーと組み合わせて作成したイオン液体を高分子化し、塩水溶液中に溶かした後の相転移挙動[12]。
■:[NaCl] =75 mmol/L,　●:[NaCl] =150 mmol/L

07 海水から水だけを汲み上げられるか?

水中から水を吸い上げることができるゲルが手に入れば、海水から水だけを汲み上げることにチャレンジすることは当然であろう。そこで、上述のイオン液体ゲルを海水に浸し、水の吸脱着を試してみたが、全く水を吸わなかった。これにはいくつかの原因が考えられた。たとえば、海水には当然ながら塩が含まれている。そこにイオン液体ゲルを浸すと、イオン交換が起こる危険性がある。すなわち、図9のようなポリマーでは、対カチオンがフリーなので大量に存在しているNa^+と交換する可能性がある。疎水性のカチオンが親水性のNa^+になってしまうと、LCST型の相転移は示さなくなってしまう。そこで、博士後期課程学生の岡藤君は図12に示すような対アニオンにCl^-を持つ疎水性のカチオンでイオン液体モノマーを作成した[12]。これを重合してイオン液体ポリマーとすれば、海水に入れた時にフリーなアニオンの交換が起こるとしても、同じCl^-イオンなのでゲルの物性はほとんど変わらないことになる。

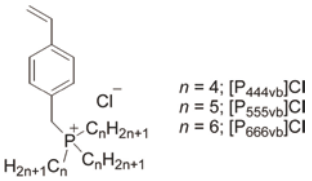


図12　Cl^-イオンを対アニオンとし、LCST型の相転移を示すイオン液体モノマー[12]

当初作成したゲルが全く水を吸わなかった他の原因に、塩濃度の影響がある。海水の塩濃度は約600 mmol/Lなので、海水中でLCST型の相転移を室温付近で示すようなイオン液体ゲルの設計にはイオン液体の親水性を高める必要がある。さらに、この600 mmol/Lという高イオン濃度の海水から水を汲み上げるためにはイオン液体ゲル中のイオン密度を600 mmol/L以上にしなくてはならない。そのためにはイオン液体の式量(分子に対する分子量に相当する値)をかなり小さくする必要がある。しかし、一方LCST型の挙動を発現させるためにはある程度の大きさのイオンが必要であり、当然式量もある程度大きな値になってしまう。

アニオンがCl^-でなくてはならないなど、様々な制限の下でカチオンを探索し、式量と膨潤度を考慮していくつかのイオン液体ゲルを候補とし、実際に作ってみて人工海水中で評価してみたが、この600 mmol/Lという高イオン濃度は乗り越えられない壁であった。従って、海水から水だけを汲み上げるケミカルポンプをイオン液体で作るという当初の夢は断念した。しかし、戦略をゲルから高分子膜などに変えることにより、水の分離や取り出しは可能になるものと期待される。

08 今後の展望

水をイオン液体に積極的に添加して、イオン液体本来の機能を一段と拡大させる研究の中で、動的に相状態が変化する混合系についていくつかの実例を挙げて機能化させる方法論を紹介した。この系はまだまだ未知の展開が待っているであろうし、これまでの成果の連続線上にない新規な現象につながる可能性もある。また、我々は細胞膜の表面は水和イオン液体である[13)]という解釈を提案しており、生体適合性材料の機能設計にも展開してゆく計画である。このように、水とイオン液体の混合系は面白い展開が期待できる。また、本稿で液体だけではなくポリマーやゲルなどにして機能展開を図ることも紹介したので、分子集合体や固体界面など多くの系での機能化[14)-17)]につながると期待される。今後多くの研究成果が発表されるのが楽しみである。

参考文献

1) Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Commun.* **48**, 7119-7130 (2012).
2) H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **40**(11), 1122-1129 (2007).
3) K. Fukumoto, H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**(11), 1852-1855 (2007).
4) Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, H. Ohno, *Aust. J. Chem.* **64**(12), 1560-1567 (2011).
5) H. Ohno, K. Fujita, Y. Kohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14454-14460 (2015).
6) K. Fujita, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Namkamura, H. Ohno, *Biomacromolecules* **8**(7), 2080-2086 (2007).
7) Y. Kohno, N. Nakamura, H. Ohno, *Aust. J. Chem*. **65**(11), 1548-1553 (2012).
8) Y. Kohno, H. Arai, H. Ohno, *Chem. Commun*. **47**, 4772-4774 (2011).
9) Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, H. Ohno, *Polym. Chem.* **6**, 2163-2178 (2015).
10) Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Aust. J. Chem*. **67**(11), 1666-1670 (2014).
11) Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Comm*. **51**, 9287-9290 (2015).
12) A. Okafuji, Y. Kohno, H. Ohno, *Macromol. Rapid Commun*. **37**(14), 1130-1134 (2016).
13) 大野弘幸, 膜 **42**, 110-114 (2017).
14) 大野弘幸 監修, イオン液体II (シーエムシー出版, 東京, 2006).
15) 大野弘幸 監修, イオン液体III (シーエムシー出版, 東京, 2010).
16) Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, 2nd Edition, H. Ohno Ed., (Wiley Interscience, New York, 2011).
17) 大野弘幸, 機能材料 **36**(3), 3-10 (2016).

バイオプロセスにおけるイオン液体

Ionic Liquid Engineering for Bioprocess

鳥取大学大学院工学研究科教授, 鳥取大学GSC研究センター長 **伊藤 敏幸**
Toshiyuki Itoh, PhD (Professor)
Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University

キーワード イオン液体、酵素反応、バイオマス変換

01 はじめに

イオン液体は溶融塩であるため、①蒸気圧がほとんどない、②液体として存在する温度範囲が広く熱的に安定、③各種の有機・無機物を選択的に溶解、④無数の溶媒をデザインできるため溶媒に触媒機能を付加することができる、⑤触媒を「溶媒に固定化」して繰り返し使用する反応システムが構築できるなど、化学反応の媒体として魅力的な特徴を持つ[1]。

イオン液体の研究の歴史は面白い。室温で液体を示す塩の最初の例は[$EtNH_2$][NO_3]であり、このことは1914年に報告されていた[2]が、以後60年もの間、「室温で液体の塩」に関して誰も関心を示すことが無かった。1975年にOsteryoung らにより [bmim][$AlCl_4$]の合成と電池の反応媒体への利用が報告され[3]、これが今日の「イオン液体」研究の最初に相当する。しかし、イオン液体が化学の表舞台に現れるまでには、さらに20年以上が必要であった。1999年をWelton がイオン液体の定義を提案し[4]、この年を契機に急速に研究が進展し、現在までに79,000報の論文が発表され、現在も右肩上がりで論文数が増えている(Web of Science®(Thompson Reuters): "Ionic Liquid*, Ionic Liquids*, Molten salts*, room temperature*を入力して検索し、出力されたリストから相応しい内容の論文を選択)。

本稿のテーマであるバイオプロセスにイオン液体を用いる研究が始まったのは2000年からである。イオン液体のみを溶媒として触媒機能を発揮する酵素はリパーゼに限定されるが、水とイオン液体の混合溶媒中であれば働く酵素は数多く報告され[5]、2000年から2016年までの17年間に 前述の79,000報の論文のうち、"enzyme"というkeywordを含む論文が2,000報以上発表されている。また、生体高分子であるセルロースは、水や多くの分子性液体に溶解しないが、一部のイオン液体には良く溶ける。このため、「イオン液体」の論文のうち、"cellulose"をkeywordとする論文が3,500報にもなる(セルロースの酵素変換を多数含む)。そこで、本稿では、「有機合成のための酵素反応」、「イオン液体によるバイオマス変換」、「バイオプロセスにおけるイオン液体の今後の展開」の三テーマに絞り概要を紹介したい。

02 有機合成のための酵素反応

不斉合成は今日の有機合成において最も重要なテーマの一つであり、有機合成で最も使われている酵素はリパーゼである[6]。リパーゼは、本来は脂質の加水分解を触媒する酵素であり、洗剤などに広く使用されているように水溶媒中ではエステルを加水分解し、アルコールとカルボン酸に変換する。この時、反応基質のキラリティを認識し、ラセミ体のエステルをリパーゼで加水分解させた場合、一般的に (*R*)-体が優先的に加水分解されて(*S*)-体が未反応物として残る。このため、生じたアルコールと未反応エステルをクロマトグラフィーなどで分離すれば、ラセミ体のエナンチオマーを分離できることになる。リパーゼは酵素の中では基質許容性が極めて広く、様々な非天然化合物に使用できるため非常に使いやすい酵素である[6]。また、リパーゼは、非水有機溶媒中では加水分解の逆反応であるアルコールやアミンのアシル化を触媒できる。こちらの方が、後処理が容易なため、工業的には非水有機溶媒を用いるリパーゼ触媒不斉アシル化反応が好まれている[6]。

イオン液体のみで不斉酵素反応が進んだ最初の例は、リパーゼによる第二級アルコールの不斉アシル化である(図1)[7),8)]。ラセミ体アルコールにアシル化剤として酢酸ビニルを加えてかき混ぜると不斉アシル化が進行する。酢酸ビニルは反応後にアセトアルデヒドになり系外に揮発して逃げていくため逆反応が起こらない。酵素活性はイオン液体のアニオンに依存し、一般に疎水性のヘキサフルオロホスフェート(PF_6)やビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド(Tf_2N)アニオンのイオン液体を溶媒に使用すると速やかに反応が進行する。生成物をエーテルもしくはエーテルとヘキサンの混合液で抽出し、残ったイオン液体相に新しい反応基質とアシル化剤を加えると、酵素を追加することなく次の反応が起こり「酵素をイオン液体という液体に固定化」して繰り返し使用することができる[7]。この反応はRu錯体[9]や、ゼオライト[10]などのラセミ化触媒を共存させると動的光学分割に発展させることができる。

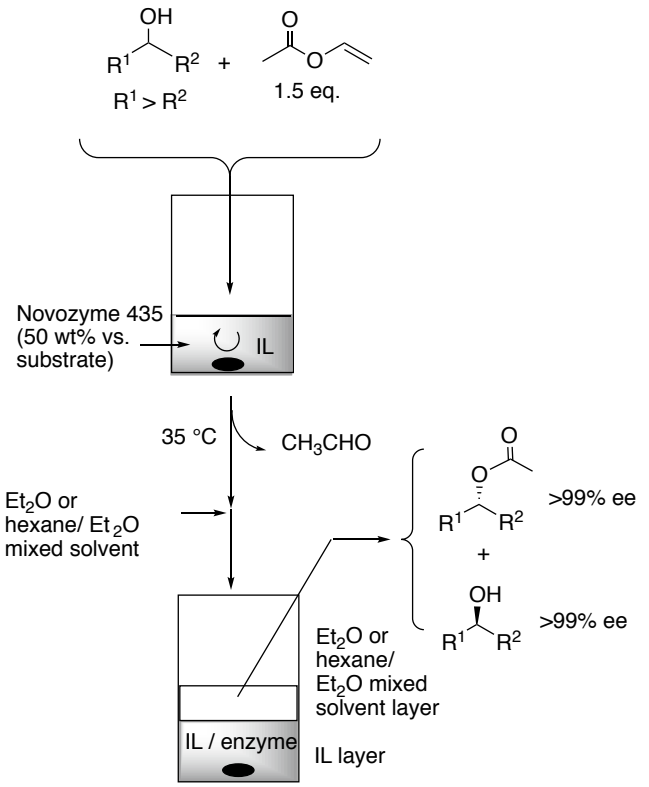


図1　イオン液体溶媒による不斉アシル化

不揮発性というイオン液体の特徴を活用すれば、イオン液体溶媒を使用して減圧条件でリパーゼ触媒アシル化反応ができる[11),12)]。通常、メチルエステルはエステル交換で生じたメタノールが逆反応を起こすためアシル化剤に利用できないが、メタノールのみが気化する減圧条件でメチルエステルをアシル化剤としてリパーゼを作用させると、生じたメタノールが速やかに反応系から除かれ、第二級アルコールの不斉アシル化反応がメチルエステルを使用して効率的に進行する。さらに、リパーゼ触媒ポリエステル化においても減圧条件が有効である[13)]。

イオン液体は酵素の活性化にも使用できる。アルキルPEGでリパーゼを処理すると有機溶媒中のアシル化の速度向上が知られていた[14)]が、アルキルPEGがタンパクから溶媒中にはがれ落ちるために活性効果が持続しないという問題があった。筆者らはアルキルPEG硫酸イミダゾリウムイオン液体（IL1）でリパーゼPSタンパクをコーティング処理してイオン液体コーティング酵素を調製した（図2）[15),16)]。なお、単にIL1とリパーゼタンパクを混合しただけでは不十分で、IL1水溶液に酵素を加えて凍結乾燥を行うことがコーティング酵素の調製に必須である。得られたイオン液体コーティング酵素IL1-PSは有機溶媒中の安定性が顕著に向上すると共に、反応基質によってはエナンチオ選択性を損なうこと無く、1000倍以上アシル化速度が上がる[16)]。さらに、イミダゾリウム環にキラルなピロリジニウムメチル基を連結したD-ProMe（図2）はIL1よりも酵素活性化効果が大きくなる[17)]。さらに、IL1とプロリンやチロシンなどのアミノ酸を混合してリパーゼをコーティングすると協調的な活性化が起こり、IL1単独コーティングよりも酵素活性が上がることがわかった[18)]。次いで、IL1-PSを第四級アンモニウム塩イオン液体[N_{221MEM}][Tf_2N]、あるいはホスホニウム塩イオン液体[P_{444MEM}][Tf_2N]溶媒中で使用すると、IL1-PSの繰り返し使用ができるのみならず、トルエンやジイソプロピルエーテルなどの分子性溶媒中の反応に較べてアシル化が加速されることがわかった（図2）[19),20)]。イオン液体はトルエンやエーテルに較べると200倍以上粘性が高い。この結果は、イオン液体中で酵素活性自体が向上したことを意味する。また、ホスホニウムカチオンとアルキルPEG硫酸からなるPL1（図2）やTAC-1でリパーゼPSをコーティングしたPL1-PS[21)]やTAC1-PS[22)]は、リパーゼPSやIL1-PSと異なる基質特異性を示し、コーティング用イオン液体のカチオン構造で酵素の選択性が変化することがわかった。

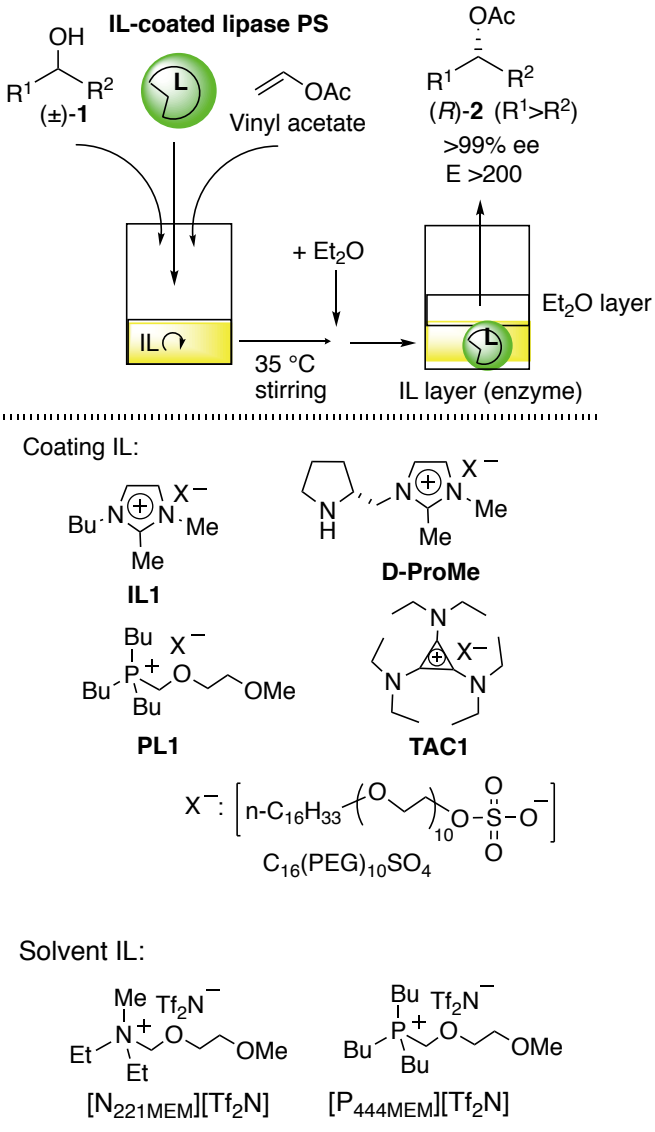


図2　アルキルPEG硫酸塩イオン液体コーティングによるリパーゼ活性化

なお、KimらはアルキルPEG鎖を持つ安息香酸カリウムISCB1水溶液にリパーゼを加えて凍結乾燥してコーティング処理するとアシル化速度が向上し[23)-25)]、この酵素とRu触媒によるラセミ化反応を組み合わせた動的光学分割（DKR）に成功している（図3）[23),24)]。

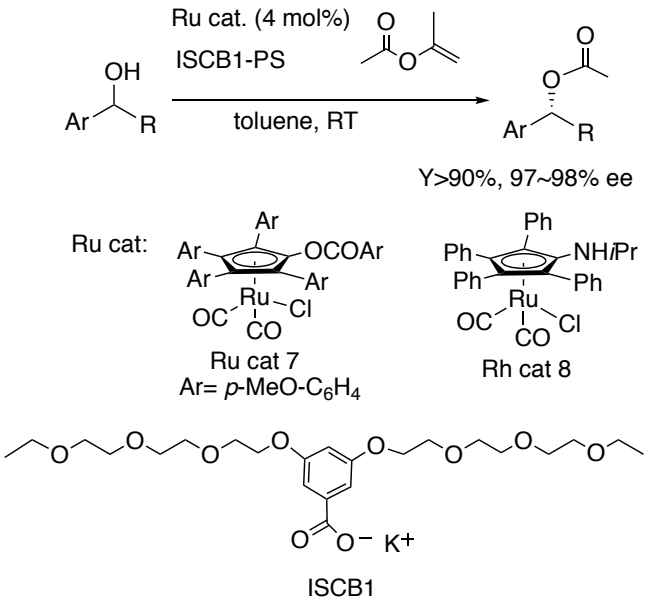


図3　PEG置換安息香酸カリウムコーコーティングによるリパーゼ活性化とDKR反応

脂質をメタノールでエステル交換すればグリセリンと高級脂肪酸メチルエステルが生成する。高級脂肪酸メチルエステルは現在バイオディーゼルオイルとして需要が高まっている。バイオディーゼルオイルは疎水性であり、エステル交換が進むと自然にイオン液体相の上に分離する。このために単離精製が容易であり、「酵素をイオン液体という液体に固定化」して繰り返して使用することができる。このため、現在ではイオン液体溶媒中リパーゼ触媒によるバイオディーゼル生産法が盛んに研究されている。図4に使用されているイオン液体の例を示した[7),26)-29)]。

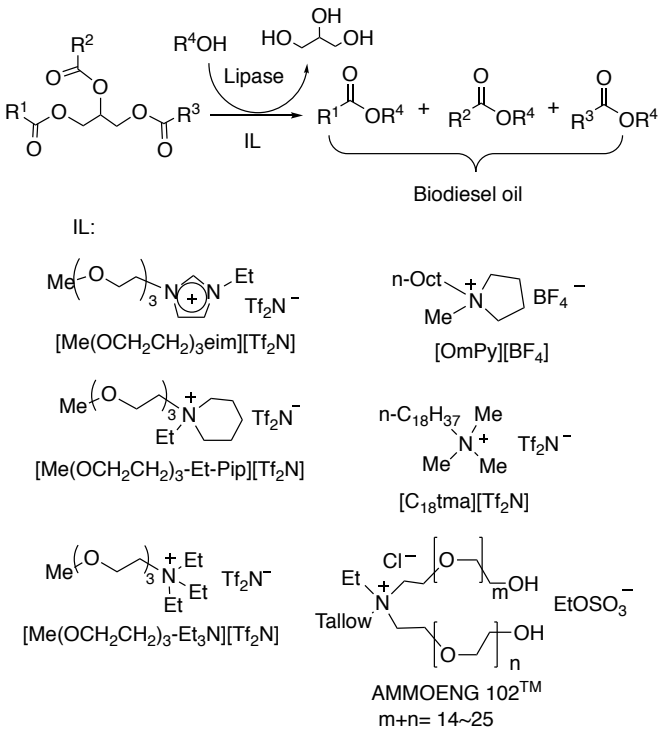


図4　イオン液体を溶媒に使用するリパーゼ触媒によるバイオディーゼルオイル合成

Lozanoらは、*N*-セチル-*N*,*N*,*N*-トリメチルアンモニウム　ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド([C_{16}tam][Tf_2N])を合成し、このイオン液体がリパーゼ触媒のディーゼルオイル合成に有効であることを示した(図5)[30)]。[C_{16}tam][Tf_2N]は室温では固体であるが、ベジタブルオイル、メタノールと混合し、60 ℃に加熱すると均一の液体になる。これにリパーゼを加えるとエステル交換反応で高級脂肪酸メチルエステルとグリセロールになる。この状態で室温に戻して遠心分離を行うと、最上相に高級脂肪酸メチルエステル(バイオディーゼル)、2相目にグリセロールと水、最下相に酵素を含む[C_{16}tam][Tf_2N]という3相に分離し、最下相はそのまま固化するため、簡単に分離できる。

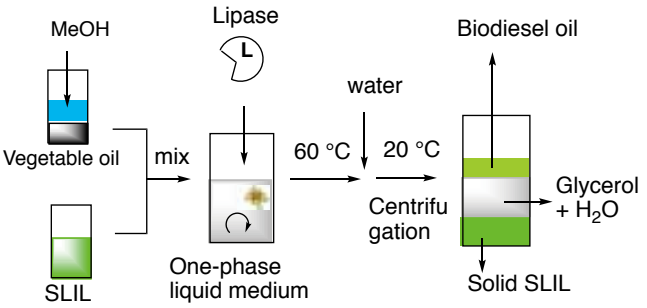


図5　スポンジ状IL(SLIL)を利用するバイオディーゼルオイル合成

長鎖脂肪酸のグルコースエステルは食器用洗剤などの用途で、安全な界面活性剤としての需要が高まっている。しかし、糖はその高い水溶性のため既存のアシル化剤を用いて位置選択的にエステル化することが難しく、化学的なアシル化では保護、脱保護という面倒な多工程を要する。一方、リパーゼを使用すると糖分子内の特定の水酸基の選択的なアシル化ができる。Koo らはイオン液体に糖が良く溶解することを活かしたグルコースの位置選択的アシル化を達成した。まずグルコースをイオン液体に溶解して濃厚溶液を調製し、ドデカン酸ビニルをアシル化剤に使用して、リパーゼを加えたイオン液体中に加えることで6位のみドデカン酸エステル化することに成功している(図6)[31)]。

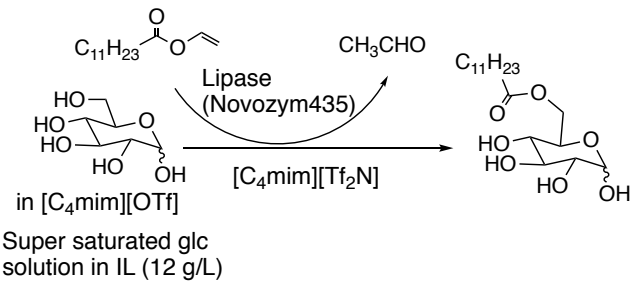


図6　グルコースのイオン液体溶液システムを使用するリパーゼ触媒位置選択的アシル化

後藤、神谷らが、イオン液体による酵素反応を活用するオリゴペプチド合成について面白い方法論を提案している[32)]。彼らは2種類のアミノ酸イオン液体を使用し、Thermolysin触媒を使用してジペプチドの合成を達成した(図7)。この反応では、エ

ステル交換の結果、ジペプチドとイオン液体[P_{4444}][$MeSO_4$]が生成物として生じる。このため、ジペプチドの単離が容易になるという優れた特徴を持つ。

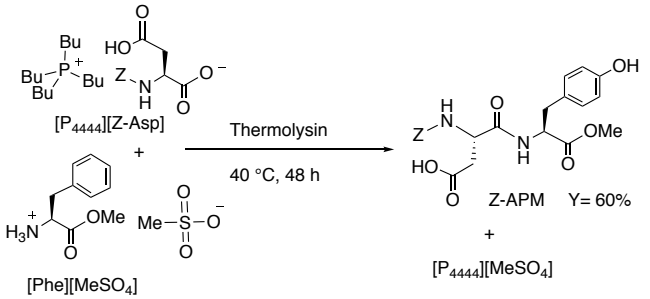


図7　アミノ酸イオン液体を使うThermolysin触媒ジペプチド合成

酸化還元酵素を用いるケトンの不斉還元にもイオン液体が利用できる。松田らは*Geotrichum candidum* dried cellを、緩衝液を含ませた高分子吸収剤で固定化し、イオン液体を溶媒に不斉還元を達成した[33]。ホールセル系のため、イソプロピルアルコールを還元剤に使用して補酵素の再生も同時に行い、良好な収率でアセトフェノンの不斉還元が達成されている(図8)[33]。アルコールデヒドロゲナーゼ(ADH)についてはその他にもイオン液体を添加することで緩衝液のみの反応系よりも収率が向上する[34)-36)]。

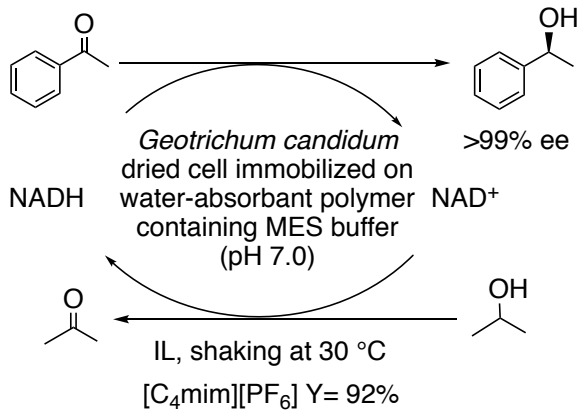


図8　高分子吸水剤固定化*Geotrichum candidam*による不斉還元

このほかにも様々な酵素反応がイオン液体を活用して達成されており、詳しくは筆者の最近の総説[5]を参考にしていただきたい。

03 イオン液体によるバイオマス変換

植物体や葉緑体を持つ微生物が二酸化炭素と水と太陽のエネルギーを利用して毎年膨大な量のリグノセルロースを生産している。リグノセルロースは主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンの主要3成分からなり、地球上で最も普遍的で且つ大量に存在する再生可能資源である。なかでもセルロースは、衣服用繊維や紙として古代から私たちの生活に欠かせないが、セルロースの化学変換は困難であった[37)-39)]。

2002年にRogersらは、イオン液体1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([C_4mim]Cl)がセルロースを溶解し、この溶液から再析出させたセルロースを使用すると、セルラーゼによるグルコースへの加水分解が顕著に加速されることを報告した[40]。バイオエタノールはトウモロコシなどの穀物やサトウキビなどを用いて生産されており、このために飼料が高騰するなどの問題が起きている。しかし、もしセルロースがバイオエタノール原料に使えるならば、そのような問題は一挙に解決される。また、セルロースのような高分子がイオン液体に溶解するメカニズムは、高分子化学の立場からも興味深い研究テーマであり、このため、セルロースやキチン、リグニンなどバイオ高分子を溶かすイオン液体の開発が競われるようになった。

大野らはセルロース溶解性の鍵はイオン液体の水素結合受容能にあることを示唆している[41)-43)]。水素結合受容能はソルバトクロミズムで見積もることができ、Reichardt色素のソルバトクロミズムを用いるKamlet-Abboud-Taftパラメータ(KAT value)[44]が有用な指針になる。KAT valueのなかでα値はhydrogen-bonding acidity、β値はhydrogen-bonding basicity、π*はdipolarity/polarizabilityを示す。大野らはβ値0.8以上がセルロース溶解性に必須であることを明らかにした[43]。ただし、セルロース溶解性は対カチオンの構造によっても変化し、β値0.8以上は必要条件ではあるが十分条件ではない。筆者らはセルラーゼとセルロースとの親和性の観点からアミノ酸を対アニオンに持つイオン液体が良好なセルロース溶解性を示すことを明らかにしている[45]が、同じアミノ酸アニオンであってもカチオンの違いでセルロース溶解性は大きく変化する。なお、このアミノ酸イオン液体にジメチルスルホキシドや*N*,*N*-ジメチルホルムアミドのような非プロトン性極性溶媒を加えるとセルロース溶解性が向上する[46]。

大野らは対アニオンとしてリン酸アニオンを持つイミダゾリウム塩イオン液体が室温でセルロースを溶解する機能を持つことを明らかにしている[43]。これを利用し、神谷、後藤らはイオン液体とcitrate 緩衝液混合溶媒中でセルラーゼを処理し、セルロースからグルコースへの直接変換に成功している(図9)[47]。

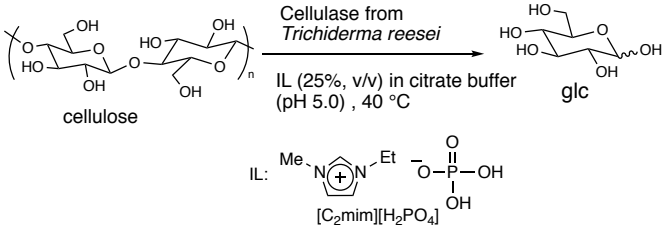


図9　イオン液体—citrate 緩衝液システムを用いるセルラーゼによるセルロースの糖化反応

最近、イオン液体でセルロースを溶解する現象を活用してセルロースのアシル化反応にイオン液体が利用されるようになった(図10)。覚知、高橋らはイオン液体[C_2mim][OAc]にセルロースを溶解し、これに酢酸イソプロペニルを加えるとエステル交換反応が起こり、セルロースの水酸基がほぼアセチル化さ

せることを報告している[48]。アセチル化度は最高2.96にもなり、アセテートレーヨンの環境調和型調製法として注目される。

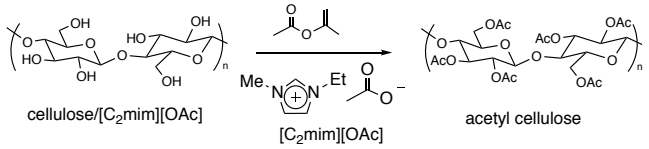


図10　イオン液体に溶解させたセルロースのアセチル化

04 バイオプロセスにおけるイオン液体の今後の展開

イオン液体には様々な用途が期待でき、タンパクの安定化に効果がある報告がある。Hallettらは、タンパクーポリマー性界面活性剤のコンポジットがイオン液体に良く溶解し、タンパクの安定性が顕著に向上することを報告している[49]。また、Gutiérrezらは微生物をイオン液体の類似バージョンとも言えるDeep Eutectic solvent (DES)に加えて凍結乾燥すると微生物を安定に保存できることを報告している[50]。イオン液体のデザイン次第で不安定酵素の安定化が可能になるかもしれない。

大野、中村らは、タンパクの選択的抽出にイオン液体を利用する方法を報告している(図11)[51]。チトクロームc(cyt.c)をイオン液体[C_4mim][Tf_2N]とZwitter イオン[P_{555}C4S]に溶解し、リン酸緩衝液(K_2HPO_4/KH_2PO_4)と混合する場合、リン酸緩衝液濃度が200 mMの場合に均一の溶液となるが、さらに濃度を上げると3相になり、上相のリン酸緩衝液にチトクロームcが移動する。この方法を使えば、チトクロームcの簡便な抽出が可能になる。イオン液体-緩衝液の2相系を使用したチトクロームやP450による酸化反応が報告されており[52),53]、クロムなどの重金属フリー酸化反応を実現するために今後重要性が増すと期待される。

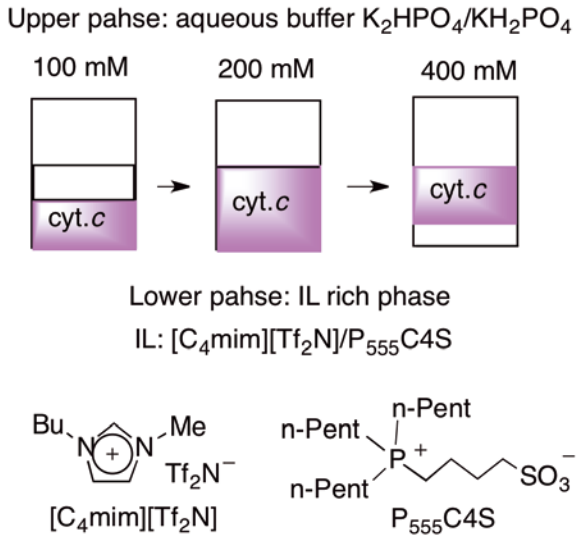


図11　イオン液体を利用するcyt.cの抽出

イオン液体が多くの研究者に認知されるようになり20年近く経過した。現在では、多くの高校化学の教科書にもイオン液体が紹介されている。新入生にたずねてみたところ、ほとんどの学生が少なくとも「イオン液体」の名称を知っていたが、イオン液体を見たことのある学生はほとんどおらず、化学者であってもイオン液体を使用した経験がある方は限られている。イオン液体のコストの壁を指摘する方がいるが、コストありきで普及した革新的な新技術、新材料はない。既存液体の代替という発想ではなく、「新しい液体材料」としてとらえるのがイオン液体研究を進展させるための鍵になると思われる。

参考文献

1) イオン液体研究会 監修, イオン液体の化学 次世代液体への挑戦, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義, 編. (丸善出版, 東京, 2012).
2) P. Walden, *Chem. Zentralbl.* **85**,1800 (1914).
3) H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **97**(11), 3264-3265 (1975).
4) T. Welton, *Chem. Rev.* **99**(8), 2071-2084 (1999).
5) T. Itoh, *Chem. Rev.* **117**(15), 10567-10607 (2017).
6) K. Faber, *Biotransformations in Organic Chemistry, A Textbook, 6th Edition*, (Springer, Heidelberg, 2011).
7) T. Itoh, E. Akasaki, K. Kudo, S. Shirakami, *Chem. Lett.* **30**(3), 262–263 (2001).
8) S. H. Schöfer, N. Kaftzik, P. Wasserscheid, U. Kragl, *Chem. Commun.* **5**, 425–426 (2001).
9) M.-J. Kim, H. M. Kim, D. Kim, Y. Ahn, J. Park, *Green Chem* **6**, 471-474 (2004).
10) K. Shimomura, H. Harami, Y. Matsubara, T. Nokami, N. Katada, T. Itoh, *Catal Today* **255**, 41-48 (2015).
11) T. Itoh, E. Akasaki, Y. Nishimura, *Chem. Lett.* **31**(2), 154-155 (2002).
12) I. Irimescu, K. Kato, *Tetrahedron Lett.* **45**(3), 523-525 (2004).
13) H. Uyama, T. Takamoto, S. Kobayashi, *Polymer J.* **34**(2), 94-96 (2002).
14) T. Maruyama, S. Nagasawa, M. Goto, *Biotechnol. Lett.* **24**(16), 1341–1345 (2002).
15) T. Itoh, S-H. Han, Y. Matsushita, S. Hayase, *Green Chem* **6**, 437–439 (2004).
16) T. Itoh, Y. Matsushita, Y. Abe, S-H. Han, S. Wada, S. Hayase, M. Kawaura, S. Takai, M. Morimoto, Y. Hirose, *Chem. Eur. J.* **12**(36), 9228–9237 (2006).
17) Y. Abe, T. Hirakawa, S. Nakajima, N. Okano, S. Hayase, M. Kawatsura, Y. Hirose, T. Itoh, *Adv. Synth. Catal.* **350**(13), 1954–1958 (2008).
18) K. Yoshiyama, Y. Abe, S. Hayse, T. Nokami, T. Itoh, *Chem. Lett.* **42**(6), 663–665 (2013).
19) Y. Abe, K. Yoshiyama, Y. Yagi, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Itoh, *Green Chem.* **12**, 1976-1980 (2010).
20) Y. Abe, Y. Yagi, S. Hayase, M. Kawatsura, T. Itoh, *Indust. Eng. Chem. Res.* **51**(30), 9952-9958 (2012).
21) Y. Matsubara, S. Kadotani, T. Nishihara, Y. Hikino, Y. Fukaya, T. Nokami, T. Itoh, *Biotechnol. J.* **10**(12), 1944-1951 (2015).
22) S. Kadotani, R. Inagaki, T. Nishihara, T. Nokami, T. Itoh, *ACS Sustainable Chem Eng* 2017, in press. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b02607
23) H. Kim, Y. K. Choi, J. Lee, E. Lee, J. Park, M-J. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**(46), 10944–10948 (2011).
24) C. Kim, J. Lee, J. Cho, Y. Oh, Y. K. Choi, E. Choi, J. Park, M-J. Kim, *J. Org. Chem.* **78**(6), 2571–2578 (2013).
25) E. Lee, Y. Oh, Y. K. Choi, M-J. Kim, *ACS Catal* **4**(10), 3590–3592 (2014).
26) R. A. Sheldon, *Chem. Eur. J.* **22**(37), 12984-12999 (2016).
27) N. Muhammad, Y. A. Elsheikh, M. I. A. Mutalib, A. A. Bazmi, R. A. Khan, H. Khan, S. Rafiq, Z. Man, I. Khan, *J. Indust. Eng. Chem.* **21**, 1–10 (2015).
28) C-Z. Liu, F. Wang, A. R. Stiles, C. Guo, *Applied Energy* **92**, 406–414 (2012).
29) A. H. M. Fauzi, N. A. S. Amin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**(8), 5770–5786 (2012).

30) P. Lozano, J. M. Bernal, G. Sánchez-Gómez, G. López-López, M. Vaultier, *Energy Environ Sci* **6**, 1328–1338 (2013).

31) S. H. Lee, S. H. Ha, N. M. Hiep, W-J. Chang, Y-M. Koo, *J. Biotechnol.* **133**(4), 486-489 (2008).

32) S. Furukawa, K. Hasegawa, I. Fuke, K. Kittaka, T. Nakakoba, M. Goto, N. Kamiya, *Biochem. Eng. J.* **70**, 84-87 (2013).

33) T. Matsuda, Y. Yamagishi, S. Koguchi, N. Iwai, T. Kitazume, *Tetrahedron Lett.* **47**(27), 4619–4622 (2006).

34) G. de Gonzalo, I. Lavandera, K. Durchschein, D. Wurm, K. Faber, W. Kroutil, *Tetrahedron Asymmetry* **18**(21), 2541–2546 (2007).

35) W. Hussain, D. J. Pollard, M. Truppo, G. J. Lye, *J. Mol. Catal., B Enzym.* **55**(1-2), 19–29 (2008).

36) S. Dreyer, U. Kragl, *Biotechnol. Bioeng.* **99**(6), 1416-1424 (2008).

37) A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem. Rev.* **109**(12), 6712-6728 (2009)

38) S. Sen, J. D. Martin, D. S. Argyropoulos, *ACS Sutinable Chem Eng* **1**(8), 858-870 (2013).

39) P. D. de María, *J Chem. Technol Biotehnol* **89**(1), 11-18 (2014).

40) R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **124**(18), 4974-4975 (2002).

41) H. Ohno, Y. Fukaya, *Chem. Lett.* **38**(1), 2-7 (2009).

42) Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, H. Ohno, *Green Chem* **10**, 44-46 (2008).

43) M. Abe, Y. Fukaya, H. Ohno, *Green Chem* **12**, 1274-1280 (2010).

44) M. J. Kamlet, J.-L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **99**(18), 6027-6038 (1977).

45) K. Ohira, Y. Abe, M. Kawatsura, K. Suzuki, M. Mizuno, Y. Amano, T. Itoh, *ChemSusChem* **5**(2), 388-391 (2012).

46) K. Ohira, K. Yoshida, S. Hayase, T. Itoh, *Chem. Lett.* **41**(9), 987-989 (2012).

47) N. Kamiya, Y. Matsushita, M. Hanaki, K. Nakashima, M. Narita, M. Goto, H. Takahashi, *Biotechnol. Lett.* **30**(6), 1037–1040 (2008).

48) R. Kakuchi, M. Yamaguchi, T. Endo, Y. Shibata, K. Ninomiya, T. Ikai, K. Maeda, K. Takahashi, *RSC Adv* **5**, 72071-72074 (2015)

49) A. P. S. Brogan, J. P. Hallett, *J. Am. Chem. Soc.* **138**(13), 4494-4501 (2016).

50) M. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, L. Yuste, F. Rojo, F. del Monte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**(12), 2158–2162 (2010).

51) Y. Ito, Y. Kohno, N. Nakamura, H. Ohno, *Int J Mol Sci* **14**(9), 18350-18361 (2013).

52) A. Chefson, K. Auclair, *ChemBioChem* **8**(10), 1189-1197 (2007).

53) P. Gao, A. Li, H. H. Lee, D. I. C. Wang, Z. Li, *ACS Catal* **4**(10), 3763-3771 (2014).

イオン液体を用いた真空材料プロセス

Vacuum process for materials fabrication with ionic liquids

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻　教授　**松本 祐司**
Yuji Matsumoto, PhD (Professor)
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

東北大学大学院工学研究科応用化学専攻　助教　**丸山 伸伍**
Shingo Maruyama, PhD (Assistant Professor)
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University

キーワード　イオン液体、真空材料プロセス、蒸着

01 はじめに

イオン液体は、1992年に水や空気に対して安定な1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([emim][BF_4])が報告[1]されて以来、電気化学[2]や有機合成溶媒[3]を中心に幅広い分野で応用されてきた。イオン液体の多くは、化学・熱的に安定で、室温において蒸気圧が非常に低いといった特徴をもつことから、不揮発性の液体として使われる例が多い。実際、イオン液体は10^{-7} Pa以下の超高真空中でも蒸発せず液体として安定である。このユニークな液体を真空材料プロセスで利用するという試みは、2006年に鳥本先生(名古屋大)と桑畑先生(阪大)らによって最初に報告された[4]。イオン液体に金を直接スパッタすることで、高分散した金ナノ粒子がイオン液体中に生成するというものである。同年には、Seddonらが、イオン液体の減圧蒸留が可能であることを発表[5]しており、イオン液体と真空というキーワードの組み合わせが、物質・材料研究の新しい潮流として認知され始めた年であると言える。一方、溶液からの結晶化手法の1つであるフラックス法からヒントを得て、酸化物の融液を酸化物薄膜作りの真空プロセスで利用する研究[6]に取り組んできた我々のグループも、同時期にイオン液体の存在を知り、有機結晶育成のフラックス、さらには溶液反応場として、イオン液体を真空中で使うことができるのではないかと着想した。本稿では、我々がこれまでに開発してきたイオン液体そのものの真空蒸着技術と、イオン液体を介した真空蒸着法による結晶成長やポリマー合成などの新しい真空材料プロセスについて紹介する。

02 イオン液体の赤外レーザを用いた真空蒸着法の開発

我々はまず、酸化物薄膜の経験から、基板上におけるフラックスとしてのイオン液体量を精密に制御する必要があると考え、イオン液体の真空蒸着手法の開発に取り組んだ。低分子有機半導体の精密蒸着のために共同開発していた連続発振赤外線(CW-IR)レーザ蒸着法[7]を改良し、波長808 nmの半導体レーザ光を①数10 msのパルス状に成形し集光させる、②レーザ波長に吸収をもたないイオン液体に光吸収体としてSi粉末を混ぜることで間接的に熱をイオン液体へ伝達する、という工夫を施すことで、基板上における有効膜厚が1秒あたり0.01 nmオーダーのナノレベル蒸着量制御を実現した[8]。図1に我々がよく用いているイミダゾリウム系イオン液体の模式図と、蒸着手法の概要を示す。一般的な高真空チャンバーに、CW-IRレーザを、集光レンズを介して窓から導入し、チャンバー内のイオン液体ターゲットに照射することで対向した基板上にイオン液体が蒸着される。蒸着量を水晶振動子式膜厚計でリアルタイムにモニタリングした結果、パルス成形されたレーザのオン・オフに対応してデジタルに蒸着量が制御できていることが示された(図1(c), (d))。一方Si粉末を混合しない場合は、連続、パルス成形とも制御性が非常に悪いことが分かる(図1(c))。本手法で基板上に蒸着されたイオン液体の多くは、分解せずに蒸着されていることを核磁気共鳴(NMR)や飛行時間型質量分析(TOF-MS)などで確認している。また、蒸気圧の異なるイオン液体の混合物をターゲットとして蒸着を行うと分留が起こることから、本手法は、無機薄膜の作製によく用いられるパルスレーザアブレーションとは異なり、基本的に熱的なプロセスであることが分かっている。このようなナノレベルの蒸着が可能になると、複数のイオン液体を交互に蒸着することで、基板上でナノレベルの混合を行うことも可能となる[9]。基板上に蒸着されたイオン液体は、一般に多くの基板上で図2(a)のように液滴状となる。このような1つあたりfL(フェムトリットル)～aL(アトリットル)レベルの極微小液滴は、次節で述べるように結晶成長のための反応場(容器)として使うことができる。他方で、基板表面にイオン液体と親和性の高い表面修飾(ここではC_{60}層)を行うことでナノレベルの均一膜を作ることも可能である(図2(b))。

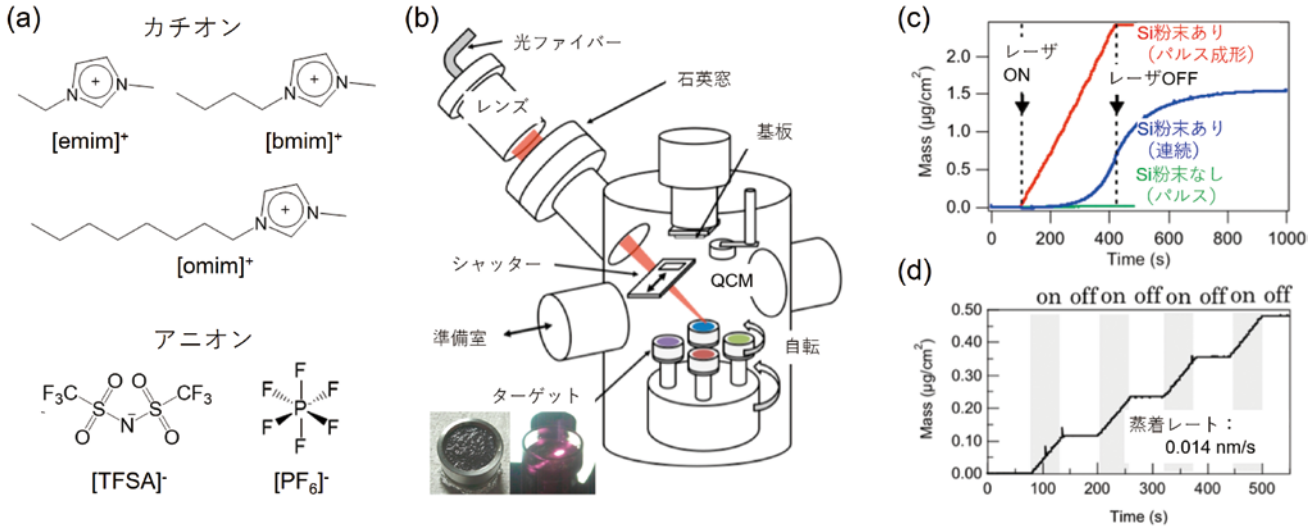


図1　(a)本研究で主に用いたイオン液体のカチオンとアニオン、(b)CW-IRレーザ蒸着装置模式図、(c)Si粉末の有無による[emim][TFSA]蒸着レートの比較、(d)レーザのオン・オフに対する応答性。

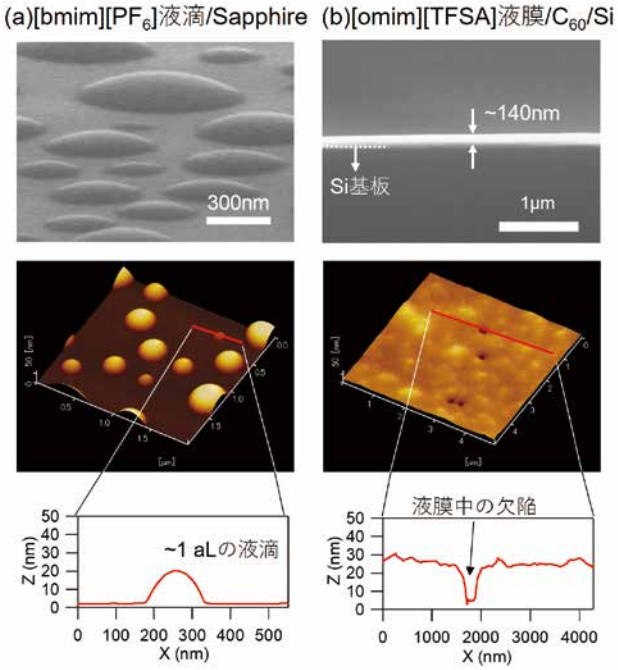


図2　(a)サファイア基板上の[bmim][PF_6]液滴、(b)C_{60}バッファ層/Si基板上の[omim][TFSA]液膜。

03 イオン液体中を介した真空蒸着法によるアルカリハライド結晶の作製

イオン液体の赤外レーザ蒸着手法を使って最初に試みたのが、イオン液体を介したアルカリハライド結晶の作製である[10]。イオン液体はイオンのみからなる塩の一種であることから、無機塩とは強いクーロン相互作用を介して親和性が高いと考えられ、特異な反応場として機能することが期待された。まずイオン液体を介した真空蒸着法の概念図を図3に示す。真空蒸着あるいは大気中で滴下することによりイオン液体を基板上に準備したのち、原料をイオン液体上に真空蒸着によって気相供給する。気相から原子・分子状態でイオン液体に到達した原料は、イオン液体表面もしくはイオン液体中で、凝集・結晶化・化学反応等を起こす。これがイオン液体を介した真空蒸着法の基本的なプロセスである。

この方法で、サファイア(0001)基板上に前もって真空蒸着したイオン液体1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF_6])液滴中に、基板温度110 ℃でアルカリハライドの1つであるKBrを供給すると、図4(a)に示すように6角形の板状結晶がイオン液体の液滴“容器”内にのみ生成した。X線回折(XRD)からこの結晶は基板上で(111)エピタキシャル成長していることが確認され、原子間力顕微鏡(AFM)から表面が平坦な(111)面を持っていることが分かった。一般に、アルカリハライドの(111)面は同一イオンのみからなる極性面であることから不安定で結晶外形に現れにくく、実際、イオン液体が無い場合は安定な(100)面のファセットを作る。この極性面の安定化は、イオン液体の特徴の1つである大きな極性に拠るものである。最近では濡れたイオン液体膜を2次元の“容器”とすることで、面内方向の成長の制限をなくし、同じイオン液体フラックス量でもより面内サイズが大きいKBr結晶を作れる(図4(b))ことがわかってきた[11]。1 aLレベルの液滴から均一な液膜まで様々な反応場をデザインすることができるようになり、イオン液体を介した真空蒸着法によるものづくりの自由度が大幅に向上したといえる。

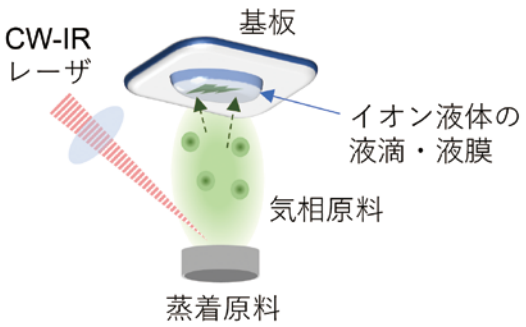


図3　イオン液体を介した真空蒸着法の模式図。

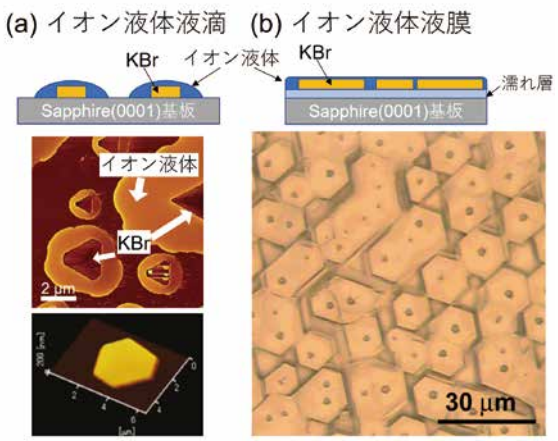


図4　[bmim][PF_6]の(a)液滴、(b)液膜(～100 nm)中にできたKBr結晶。

04 低分子有機半導体結晶の作製

有機結晶は、比較的弱い結合力であるファン・デル・ワールス力によって結晶を形成するため、無機結晶のような高温加熱下での結晶成長が困難である。特に基板上での有機薄膜成長においては、基板からの再蒸発によって加熱下では膜が形成されない場合がある。また、一般的に、良質な結晶性薄膜の作製に有効な基板上での低い過飽和度を実現するために蒸着速度を小さくする方法が用いられるが、結果的に成膜時間が長くなる傾向にある。本節では、図5に示すペンタセンとC_{60}という、それぞれp型、n型を示す低分子有機材料について、イオン液体を介した真空蒸着法を適用した例を紹介する。なお、これらの結晶作製においては、大気中で0.5～1 μLのイオン液体を前もってピペットで滴下した基板を真空チャンバー内に入れ、原料を真空蒸着するという方法をとった。

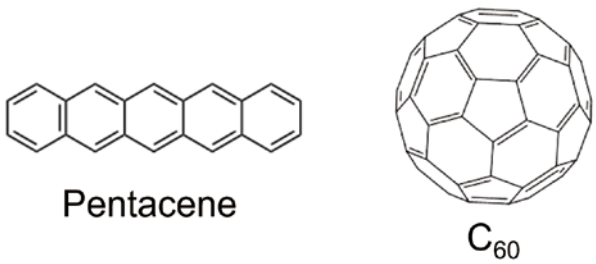


図5　ペンタセンとC_{60}の分子構造。

ペンタセンは、高い移動度を示すp型有機半導体として多くの研究がなされている。一般に、真空蒸着で作られたペンタセンの薄膜はサブミクロン～ミクロン程度の粒界を形成しており、これがデバイス特性の問題点となることが指摘されている。最近では、化学気相輸送法などで作製される有機単結晶を用いたトランジスタなどで高い移動度が報告されており、薄膜においても結晶性を向上させることが重要である。イオン液体を介した真空蒸着法によりペンタセン結晶を作製[12,13]するにあたって、まずはペンタセンが溶解しやすいイオン液体を探した。いくつかの市販のイミダゾリウム系イオン液体について溶解度を調べた結果、1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([omim][TFSA])が比較的ペンタセンを溶解することが分かった。図6(a)の光学顕微鏡写真は、異なる蒸着速度・基板温度で蒸着後の液滴内に析出したペンタセン結晶である。低温・低蒸着速度では針状結晶が形成されたが、これは、イオン液体の粘度が高いため、溶解したペンタセンが十分に均一に拡散できず、偶然出会った結晶核に取り込まれていくため、拡散律速による速度論的成長が起こったと考えられる。一方、低蒸着速度で基板温度を上げると再蒸発により結晶が析出しなくなってしまった。そこで、蒸着速度を上げることで基板温度が高い場合でも、結晶核生成とその成長が可能となり大きな板状結晶が生成した。これは、温度が高い場合、ペンタセンがイオン液体へも溶けやすくなることに加えて拡散もしやすくなるため、結晶成長のやり直し(安定サイトへ

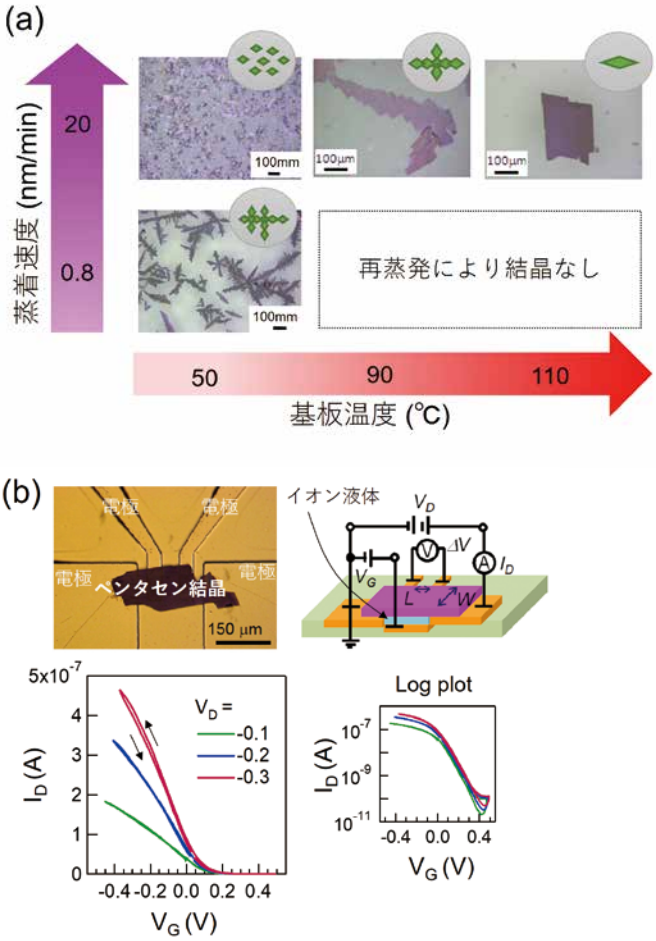


図6　イオン液体中で作製したペンタセン結晶の(a)異なる基板温度・蒸着速度における光学顕微鏡像、(b)イオン液体ゲート電界効果トランジスタの構造と特性。

の吸着)が可能となる平衡状態に近い結晶成長、つまり熱力学的成長が支配的になったためと考えられる。以上の検討から、ペンタセンのイオン液体中での成膜は基板温度110 ℃、蒸着速度20 nm/min(この蒸着速度は有機化合物の一般的な蒸着速度から見れば非常に大きい)という条件が適していることが分かった。さらに、得られた結晶のXRDから格子定数を分析すると、ペンタセンで報告されている薄膜相、バルク相、単結晶相の結晶多形の中で、熱力学的に最も安定な単結晶相が形成されていることが分かった。このことは、前述した平衡状態での結晶成長の結果と考えられる。イオン液体の種類を変更した場合には溶解性が低くなるほど針状結晶が形成されやすくなったが、粘性の低い場合には比較的板状になりやすいなど、イオン液体中でのペンタセンの溶解、拡散が結晶形態に大きく影響していることが示唆された。

次に、このようにして作った数100 μmサイズのペンタセンの板状結晶を[omim][TFSA]から取り出して、一旦2-プロパノールで洗浄した後、図6(b)のような*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide([P13][TFSA])を用いたイオン液体ゲート電界効果型トランジスタを作製し、大気中でデバイス特性を測定した[14]。伝達特性にはほとんどヒステリシスが見られず、オン・オフ比は10^4以上と見積もられた。ヒステリシスがほぼ現れないことは、チャネルにおけるトラップサイトが少ないことを示唆している。また、電界効果移動度は最大で5 cm^2/Vsと見積もられ、真空蒸着により作製したペンタセンで、しかも大気中での動作としては高い移動度を達成した。この高い移動度は、イオン液体ゲートであることが1つの大きな要因であると思われるが、イオン液体を介して作ったことによる効果も考えられる。飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)によって、2-プロパノールで洗浄したペンタセン結晶の深さ方向分析を行ったところ、イオン液体成分元素が結晶内部ではほぼ検出されなかったが、結晶表層では検出された。また、ペンタセンは容易に酸化されペンタセンキノンになることが知られているが、イオン液体を介して作ったペンタセン結晶では、原料のペンタセン粉末や通常の蒸着法による薄膜と比較してペンタセンキノンがより少ないことが確認できた。これは、真空蒸着とイオン液体中での結晶成長により、昇華と再結晶化というプロセスを経るため、ペンタセンがより精製されたことと、残存するイオン液体が結晶表面をコーティングすることで表面の酸化が抑制された結果ではないかと考えている。このようなイオン液体中での結晶成長による精製と表面保護の効果は少なからずデバイス特性の向上に寄与していると考えられ、本結晶成長手法の有機デバイス分野における有用性が示された。

次に、C_{60}の例を示す[15]。C_{60}はn型特性を示す数少ない低分子有機材料の1つで有機薄膜太陽電池等を作る際によく用いられる。通常の蒸着では微粒子状に凝集しやすく、結晶性の高い薄膜は、MoS_2やマイカなどの層状化合物上や、ペンタセンをシード層とした基板上でのエピタキシャル成長の報告があるものの、ペンタセン同様に良質な薄膜を作製しにくく、イオン液体を介した成長で良質の結晶を作製できないか検討した。C_{60}についても事前に溶解性を調査したところ、ペンタセンと同じく[omim][TFSA]が比較的よく溶解したためこれを用いた。まず、イオン液体をサファイア基板に滴下し、その後、基板温度100 ℃、蒸着速度約8 nm/minでC_{60}を蒸着したところ、ペンタセンとは異なり、島状に凝集した三次元の単結晶二次粒子が形成した(図7(a))。イオン液体を介さない場合は、非常に小さなグレインからなる薄膜が形成する。さらに、あらかじめC_{60}を溶かし、C_{60}で飽和した[omim][TFSA]を用いると、結晶どうしの合体による二次粒子が比較的少なく、六角板状の結晶が多く成長することが分かった(図7(b))。これは、比較的粘度の高いイオン液体中ではC_{60}の拡散が遅いためである。C_{60}を含まないイオン液体に蒸着した場合には、溶液中での安定した拡散が初期成長で実現されないのに対し、C_{60}で飽和した[omim][TFSA]の場合には結晶核の近くに初期成長から十分な濃度のC_{60}が存在し、より安定な濃度勾配が形成され、準平衡的な成長が実現したためと考えられる。

イオン液体を介してサファイア基板上に作製したC_{60}結晶は、ペンタセンとは異なり、2-プロパノール洗浄によっても基板から剥がれず、基板上に直接核形成していることが示唆された。そこで、基板に層状化合物MoS_2(0001)を用い、基板温度100 ℃、蒸着速度約2.5 nm/minで蒸着を行ったところ、図7(c)左に示すようなステップ&テラス表面を持つ平坦な六角形の2次元結晶が形成された。XRDから、C_{60}はMoS_2(0001)上にエピタキシャル成長していることが確認された。また、蒸着速度を6 nm/minで、液滴の膜厚がより薄い場合(図7(c)右)では、より密で連続的な薄膜が形成された。もともとMoS_2(0001)上ではイオン液体が濡れやすく(接触角10度以下)、サファイア基板と比較して厚さが薄いイオン液体膜が形成される。これらの結果は、蒸着速度増加の効果だけでなく、イオン液体を薄くしたことで、過飽和度が増加し、基板上での核生成と2次元的な成長が促進されたためと考えられる。このようなイオン液体の厚さの効果は、ペンタセンにおいても見られており、濡れ性を向上した基板上で蒸着により作製した厚さ約100 nmのイオン液体では、ペンタセンが基板に付着、核形成して成長することが分かっている[13]。

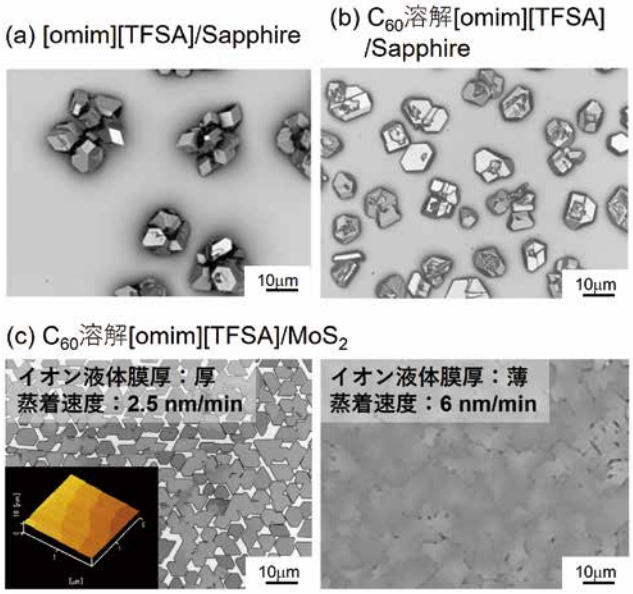


図7 サファイア基板上において(a)純粋な[omim][TFSA]、(b) C_{60}溶解[omim][TFSA]を介して成長、(c)MoS2基板上でC_{60}溶解[omim][TFSA]を介して作製したC_{60}結晶の光学顕微鏡写真(インセットはAFM像)。

05 網目構造をもつポリウレア薄膜の作製

最後に、イオン液体を介した真空蒸着法を、これまで紹介してきた結晶成長だけでなく、ポリマー重合へ適用した例を示す[16]。網目構造をもつポリマー材料は、その細孔構造や大きな表面積を利用して、フィルターや触媒担持体として用いられる。ここでは2,7-diaminofluorene (DAF)と4,4'-methylenebis(2-chlorophenyl isocyanate) (MBCI)をモノマー原料としたポリウレアの合成(図8(a))を、イオン液体を介した真空蒸着により試みた。1 μm厚の[omim][TFSA]膜をPVA被覆Si基板上にスピンコートにより作製し、そこに室温でDAFとMBCIを共蒸着し、200 ℃、10分のポストアニールを行った。図8(b)はイオン液体の有無とポストアニールの有無を比較したFT-IRスペクトルである。イオン液体の有無にかかわらず、as-deposited膜にはN=C=O基由来の吸収ピークが2270 cm^{-1}にみられ、重合が完全に進んでいないことがわかる。また、ポストアニールによりN=C=Oピークが完全に消え、C=O結合由来の1650 cm^{-1}のピークが現れたことから、重合が十分に進行したことが示唆された。ここで、イオン液体を介したas-deposited膜においては、イオン液体が無い場合と比較して、N=C=Oピーク強度が有意に小さくなっており、重合の結果であるC=Oピークがはっきりと現れている。これは、イオン液体があることで、室温においても共蒸着中の重合反応が促進されていることを示唆している。さらに、作製されたポリウレア膜のAFM・SEM観察(図8(c))から、イオン液体がない場合は平坦であるのに対して、イオン液体を介して重合した場合は3次元網目構造が形成されることが分かる。この網目構造は、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([emim][TFSA])や1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([bmim][TFSA])などのアルキル鎖長の異なるイオン液体を使った場合でも形成され、粘度が低いほど網目サイズが大きくなる傾向にあったことから、イオン液体中でのモノマーの拡散過程が網目構造形成の重要なファクターとなっていると考えられる。このように、イオン液体を介した真空蒸着法により、網目構造をもつポリウレア膜を直接合成することができた。

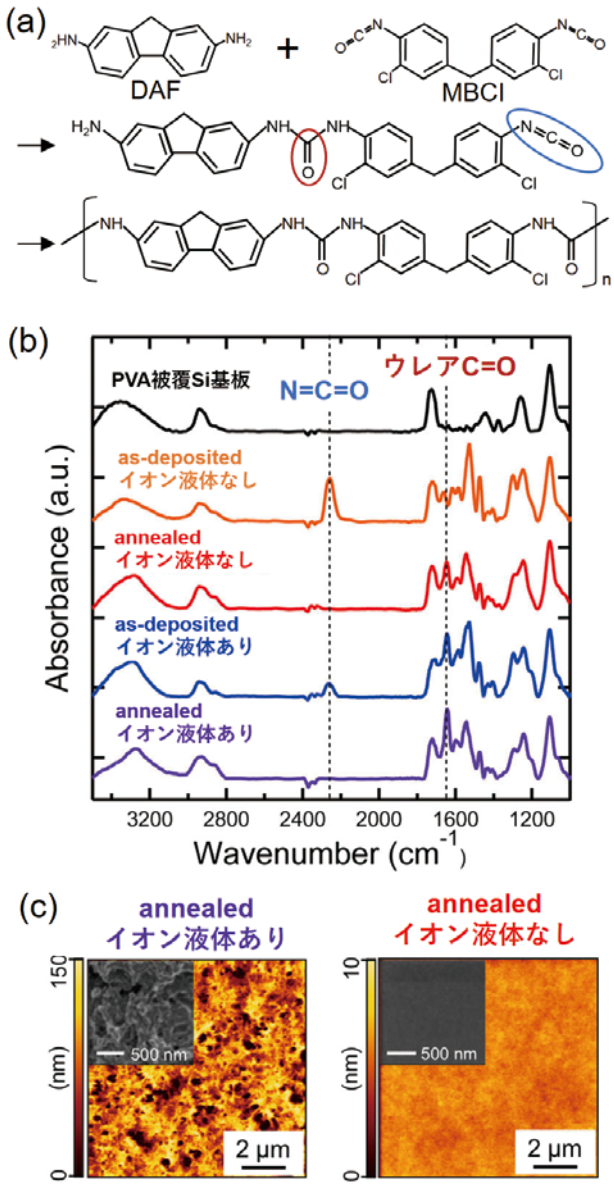


図8 (a)ポリウレアの合成スキーム、(b) FT-IRスペクトル、(c) AFM像(インセットはSEM像)。

06 おわりに

本稿ではこれまでに我々が開発してきたイオン液体を用いた真空材料プロセスについて、イオン液体そのものの蒸着から無機/有機結晶作製、ポリマー合成までいくつかの例を取り上げて概説した。我々はここで紹介した以外にもドナー・アクセプター錯体の結晶合成[17]等にも成功しており、また最近では他グループから、同様の手法によってルブレン[18]やtris(8-hydroxyquinolinato)aluminium (Alq3)[19]の結晶作製が報告されるなど、真空材料プロセスにおけるイオン液体の活用はさらなる広がりを見せている。これまでの研究を通じて、イオン液体を真空中の溶液反応場として利用する際のポイントがいくつか見えてきた。それは、基板温度・蒸着速度などの蒸着時の基本的操作パラメータや、イオン液体への物質の溶解度や拡散係数といった材料固有のパラメータだけでなく、反応場の形状、すなわち基板上におけるイオン液体の量や厚さ、濡れ性の重要性である。これらを制御することで、一般の真空蒸着や溶液反応では難しい様々な形態・性質を持った材料を作ることが可能となる。今後は、有機・無機を問わず、より幅広い材料へ本手法を展開したいと考えている。

参考文献

1) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0**, 965-967 (1992).
2) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, H. Ohno, Ed., (Wiley-Interscience, New York, 2005).
3) *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid, T. Welton, Eds., (Wiley-VCH:Weinheim, Germany, 2007).
4) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl Phys Lett* **89**(24), 243117 (2006).
5) M. J. Earle, J. M. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **439**, 831-834 (2006).
6) Y. Matsumoto, R. Takahashi, H. Koinuma, *J Crystal Growth* **275**(1-2), 325-330 (2005).
7) S. Yaginuma, K. Itaka, M. Haemori, M. Katayama, K. Ueno, T. Ohnishi, M. Lippmaa, Y. Matsumoto, H. Koinuma, *Appl. Phys. Express* **1**(1), 015005 (2008).
8) S. Maruyama, Y. Takeyama, H. Taniguchi, H. Fukumoto, M. Itoh, H. Kumigashira, M. Oshima, T. Yamamoto, Y. Matsumoto, *ACS Nano* **4**(10), 5946-5952 (2010).
9) S. Maruyama, H. Taniguchi, Y. Takeyama, M. Itoh, Y. Matsumoto, *Sci Technol Adv Mater* **12**, 054204 (2011).
10) S. Kato, Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst Growth Des* **10**(8), 3608–3611 (2010).
11) M. Yamauchi, S. Maruyama, N. Ohashi, K. Toyabe, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **18**, 3399–3403 (2016).
12) Y. Takeyama, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *Cryst. Growth & Des.* **11**, 2273-2278 (2011).
13) Y. Takeyama, S. Mantoku, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **16**, 684-689 (2014).
14) Y. Takeyama, S. Ono, Y. Matsumoto, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 083303 (2012).
15) Y. Takeyama, S. Maruyama, H. Taniguchi, M. Itoh, K. Ueno, Y. Matsumoto, *CrystEngComm* **14**, 4939-4945 (2012).
16) Y. Ohsawa, R. Takahashi, S. Maruyama, Y. Matsumoto, *ACS Macro Lett.* **5**, 1009-1013 (2016).
17) K. Kuroishi, S. Maruyama, N. Ohashi, M. Watanabe, K. Naito, Y. Matsumoto, *J. Crystal Growth* **453**, 34-39 (2016).
18) S. Horike, Y. Koshiba, M. Misaki, K. Ishida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 05FT03 (2014).
19) S. Horike, M. Misaki, Y. Koshiba, M. Morimoto, K. Ishida, *Chem. Lett.* **45**, 1156–1158 (2016).

イオン液体の凝縮性ガス吸収特性とその応用

Solubility of condensable gases in ionic liquids and their applications

国立研究開発法人産業技術総合研究所　化学プロセス研究部門
Research Institute for Chemical Process Technology, AIST

研究員　**河野 雄樹**
Yuki Kohno (Researcher)

主任研究員　**牧野 貴至**
Takashi Makino (Senior Researcher)

研究グループ長　**金久保 光央**
Mitsuhiro Kanakubo (Group Leader)

キーワード　イオン液体、蒸気吸収、省エネルギー技術

01 はじめに

常温近傍に融点を持つ液体の塩であるイオン液体は、極めて低い蒸気圧や熱的・化学的安定性、導電性、様々な化合物の溶解性など、一般的な有機溶媒に無い特徴を持つ溶媒として、科学的及び工学的に注目されている。また、イオン液体は「デザイナーソルベント」とも呼ばれ、イオン液体を構成するカチオン・アニオンの組合せや分子修飾により、目的や用途に合わせて機能をファインチューニングすることも可能である。そのため、反応・分離溶媒、電解質、潤滑剤、分散剤、帯電防止剤など、イオン液体の特徴を生かした利用技術の研究が盛んに進められている。

我々の研究グループでは、イオン液体を用いた省エネルギーかつ低環境負荷なガス吸収分離および関連技術の開発に取り組んでいる[1)-3)]。イオン液体は蒸気圧を殆ど持たないため、従来吸収液でしばしば問題となる揮発損失や可燃性を低減できる。さらに、イオン液体の分子構造を最適化することで、特定ガスに対する吸収性能を向上できる。これまでに、CO_2をはじめ、幅広いガス種を対象としてイオン液体のガス吸収特性が調べられている[3)]。本稿では、水蒸気や溶剤蒸気等の凝縮性ガスに注目し、イオン液体の蒸気吸収特性を分子構造と関連付けて述べ、その応用技術について概説する。

02 イオン液体の凝縮性ガス吸収特性

02-1 水蒸気

水蒸気吸収特性が評価されているイオン液体は2種類に大別され、Brønsted酸と塩基の混合によりプロトン移行で生成するプロトン性イオン液体と、プロトン移行を伴わない非プロトン性イオン液体がある。図1に示した通り、カチオン種としてはアルキル鎖長の異なるイミダゾリウム、ピリジニウム、アンモニウム系カチオンや、これらをヒドロキシル基で修飾したカチオンが用いられている。一方、アニオン種としてはカルボン酸、リン酸、スルホン酸等のオキソ酸や、$[Tf_2N]^-$や$[BF_4]^-$、$[TfO]^-$などのフッ素を含むアニオンが調べられている。

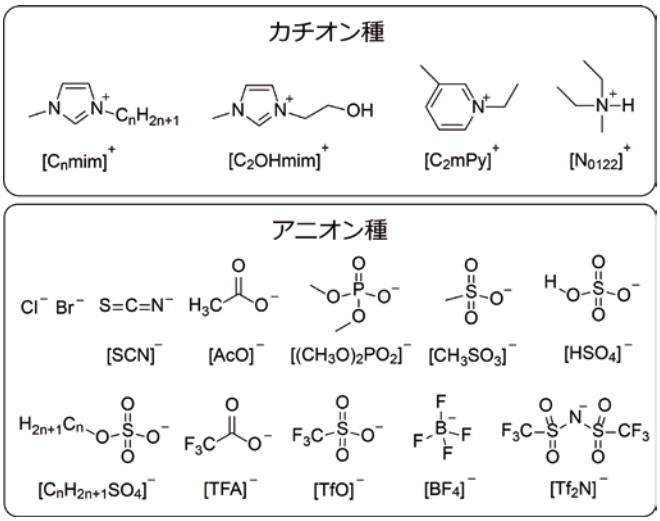


図1　イオン液体の構成カチオン・アニオンの分子構造と略号

図2にイオン液体-水二成分系の気液平衡関係をまとめた[4)-13)]。この図は液相の水のモル分率(x_1)と気相の蒸気圧の関係をプロットしたものであり、所定の蒸気圧におけるイオン液体の水蒸気吸収量を示している。なお、イオン液体の蒸気圧は無視で

きるほど小さいため、気相成分は全て水蒸気であるとみなせる。また、代表的な無機塩である臭化リチウム(LiBr)-水二成分系の気液平衡関係も比較のため示した[14]。

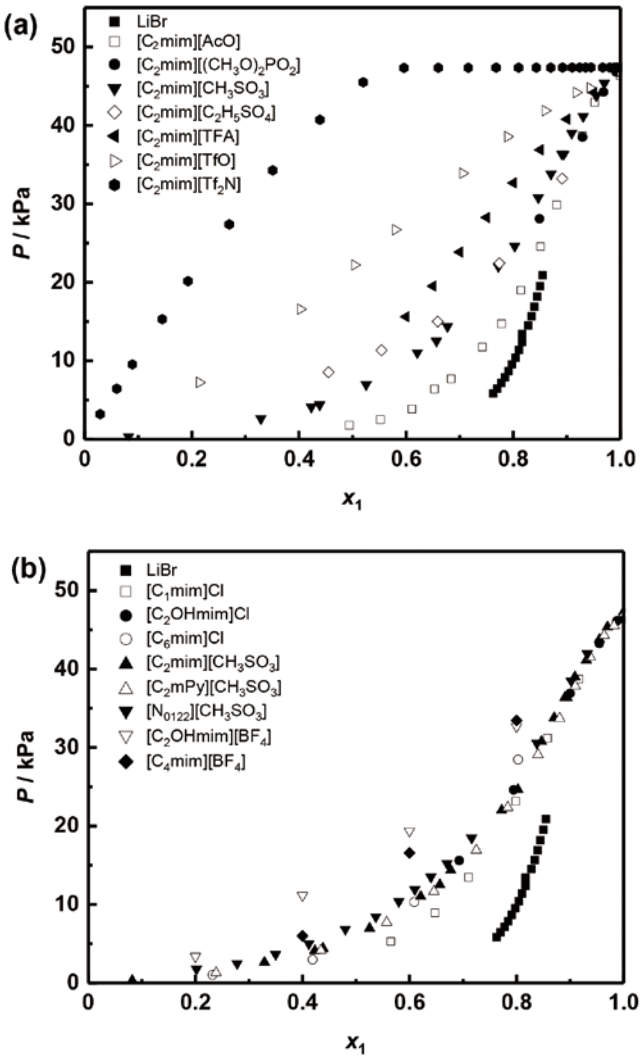


図2　イオン液体-水二成分系の液相の水のモル分率(x_1)と水蒸気圧の関係(T=80 ℃、a: アニオン構造の影響、b: カチオン構造の影響)

一定の蒸気圧において各吸収液の水蒸気吸収量を比較すると、無機塩であるLiBrが最も大きい(図2)。LiBrに次いで水蒸気吸収量の大きい[C_2mim][AcO]は、x_1が0.7くらいまで10 kPa以下の水蒸気圧を示し、それ以降は水蒸気圧が急激に上昇する。一方、[C_2mim][Tf_2N]のように水と相分離するイオン液体は、x_1の上昇に伴い直線的に水蒸気圧が上昇し、飽和水蒸気圧に到達する。イオン液体の水蒸気吸収量はアニオン構造に強く依存し、[C_2mim]$^+$をカチオンとするイオン液体では、[AcO]$^-$ > [$(CH_3O)_2PO_2$]$^-$ > [CH_3SO_3]$^-$ > [$C_2H_5SO_4$]$^-$ > [TFA]$^-$ > [TfO]$^-$ > [Tf_2N]$^-$の順で水蒸気吸収能が低下する。オキソ酸アニオンが高い水蒸気吸収能を示し、フッ素を導入したアニオンの吸収能は低い。水蒸気吸収能が特に優れる[C_2mim][AcO]と水分子との相互作用について、分子動力学シミュレーションによる研究がなされており、[AcO]$^-$の酸素と水分子が強い水素結合を形成することが報告されている[15]。このことは、水蒸気吸収におけるアニオンの水素結合能の重要性を示しており、アニオンが水素結合アクセプターとして働いていると考えられる[15),16]。

イオン液体のカチオン構造に注目すると、図2bに示すように、水蒸気吸収量の変化はアニオンほど顕著ではない。[CH_3SO_3]$^-$をアニオンとするイオン液体で比較すると、[C_2mim]$^+$と[C_2mPy]$^+$では水蒸気吸収量が殆ど変わらず、プロトン性の[N_{0122}]$^+$はこれらのカチオンよりもわずかに低い。また、アルキル側鎖の伸長は水蒸気量を低下させるが、ヒドロキシル基の導入はあまり影響を及ぼさない。水素結合性のヒドロキシル基を導入したにも関わらず、水蒸気吸収量が増加しない点については、混合エンタルピーに基づいて議論されている。Brenneckeらは、[C_2mim][TFA]水溶液と[C_2OHmim][TFA]水溶液の混合熱を測定し、[C_2mim][TFA]の過剰エンタルピーが[C_2OHmim][TFA]よりも小さく(発熱量が大きく)、[C_2mim][TFA]と水との相互作用がより強いことを報告している[17]。この原因について、ヒドロキシル基の導入によりカチオン-アニオン間相互作用が強くなり、イオン液体-水分子間の相互作用が弱くなったためと推測されている。以上から、比較的イオンサイズが小さく、非プロトン性のカチオンが水蒸気吸収能に優れると考えられる。

図3にx_1=0.7における[C_2mim][CH_3SO_3]、[C_1mim][$(CH_3O)_2PO_2$]、およびLiBrの水蒸気圧の温度依存性を示す[13),14),18]。無機塩であるLiBrは昇温に伴う水蒸気圧の上昇が小さく、吸収した水蒸気の放出に高温が必要になる。一方、[C_1mim][$(CH_3O)_2PO_2$]や[C_2mim][CH_3SO_3]は温度依存性が大きく、LiBrと比較して温和な条件で水蒸気を放出できる。この差は、x_1が小さい時ほど顕著となる。これらの結果は、イオン液体の構成イオン種を適切に選択することで、LiBrよりも低温条件で吸収液を再生できることを意味しており、低温廃熱を用いた吸収プロセスの構築が期待される。

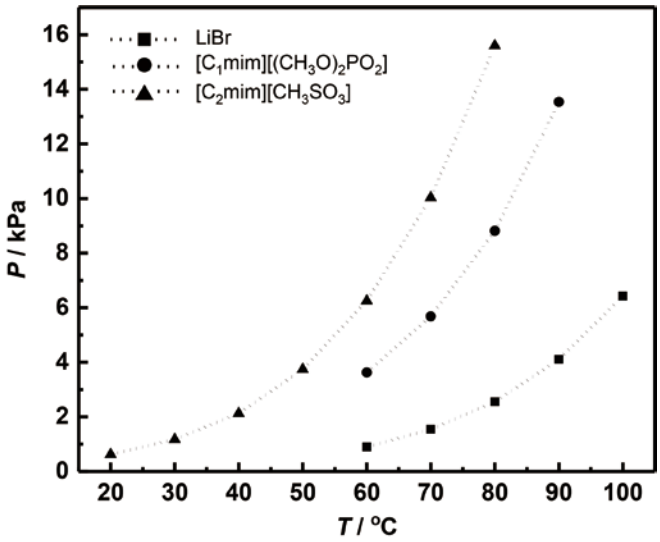


図3　イオン液体-水二成分系、LiBr-水二成分系の水蒸気圧の温度依存性(x_1=0.7)

02-2 溶剤蒸気

イオン液体の各種溶剤蒸気の吸収量についても、複数の研究グループにより評価がなされている。図4に比較的報告が多いメタノール(a)及びエタノール(b)について、各種イオン液体の蒸気吸収量を示す[19)-22]。メタノール蒸気の吸収量は、

$[C_4mim]^+$をカチオンとするイオン液体では、ハライドアニオン(Cl^-、Br^-)が最も高く、$[AcO]^-$ > $[C_8H_{17}SO_4]^-$ > $[HSO_4]^-$ > $[Tf_2N]^-$の順で低下する。エタノール蒸気もメタノールとほぼ同じ傾向を示すが、$[AcO]^-$の吸収量は$[C_8H_{17}SO_4]^-$よりも低下した。水蒸気吸収と同様にオキソ酸系イオン液体が優れたアルコール吸収能を示すものの、アルコール吸収量の序列はアニオンの水素結合能のみでは説明できない。アルコールのアルキル鎖長が長くなるにつれて、ヒドロキシル基との水素結合だけでなく、アルキル鎖との分子間相互作用も重要になることが示唆される。

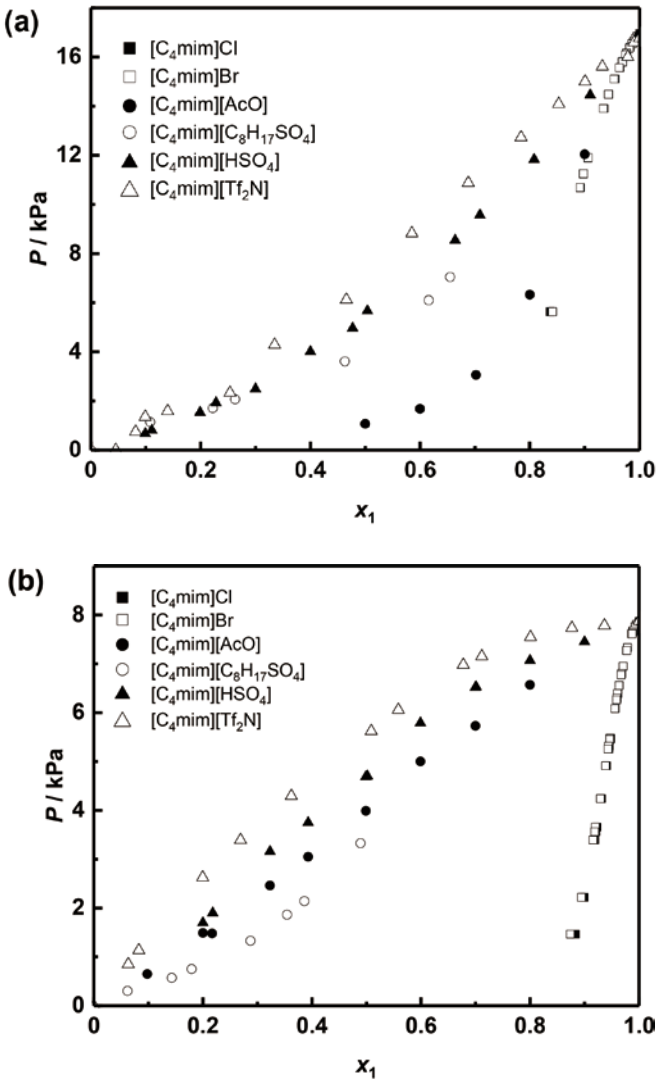


図4　イオン液体-アルコール二成分系の蒸気吸収量 (a: メタノール、b: エタノール、T=25 ℃)

アルコール以外の溶剤の蒸気吸収特性についても、いくつかのイオン液体について報告されている。図5に$[C_6mim][Tf_2N]$における各種溶剤蒸気の無限希釈活量係数(γ^∞)を示す[23]。溶剤の種類で整理すると、ケトンのγ^∞が最も小さく、$[C_6mim][Tf_2N]$と高い親和性を持つことがわかる。次いで、芳香族炭化水素が低いγ^∞を示し、アルコール、エーテル、環式飽和炭化水素、鎖式不飽和炭化水素、鎖式飽和炭化水素の順にγ^∞が増加($[C_6mim][Tf_2N]$との親和性が低下)する。この序列はイオン液体の種類によって異なり、$[C_2mim][SCN]$では、アルコール、芳香族炭化水素、環式飽和炭化水素、鎖式飽和炭化水素の順でγ^∞が増加する。$[C_6mim][Tf_2N]$と比べると、$[C_2mim][SCN]$はアルコールとの親和性が強く、炭化水素との親和性が弱くなる傾向にある[24]。両者のイオン液体に共通の特徴として、溶剤のアルキル鎖の炭素数が多くなるほどγ^∞が大きくなる。ヘキサンとシクロヘキサンのように、同一炭素数の場合は、環構造を持つ溶剤のγ^∞の方が小さくなる。また、芳香族炭化水素は飽和炭化水素と比べてイオン液体との親和性が高く、これはπ電子系由来の相互作用に起因すると考えられている[25]。

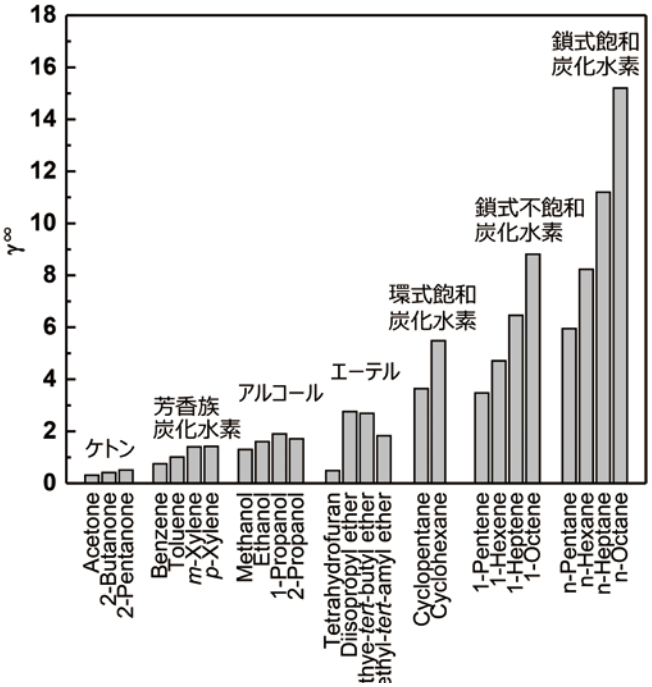


図5　$[C_6mim][Tf_2N]$における溶剤蒸気の無限希釈活量係数(γ^∞、T=30 ℃)

03 イオン液体-凝縮性ガス系を利用した応用技術

03-1 吸収式ヒートポンプ

水蒸気を可逆的に吸放出する材料は、ヒートポンプや除湿・脱水技術などで利用できる。図6に水蒸気吸収液の代表的な応用例である吸収式ヒートポンプシステムの模式図を示す。吸収式ヒートポンプは、水の気化熱を利用して冷熱を得るシステムであり、冷媒である水を水蒸気へ気化させる蒸発器(I)、水蒸気を吸収液に吸収させる吸収器(II)、水蒸気を吸収した吸収液(リッチ吸収液)を加熱して水蒸気を放出させ、濃縮した吸収液(リーン吸収液)を得る再生器(III)、再生器で発生した水蒸気を冷却して水に戻す凝縮器(IV)から構成される。既存の吸収式ヒートポンプでは主にLiBr 水溶液が用いられており、一般に再生器における吸収液の濃縮に100 ℃以上の高温が必要となる[26]。一方、イオン液体を吸収液とすることで、図3に示したように、LiBrよりも温和な条件で水蒸気を放出できる。さらに、イオン液体を用いることで、冷却・濃縮による吸収液の凝固の回避や金属腐食の低減など、従来吸収液の課題を解決できることが期待されている[27]。

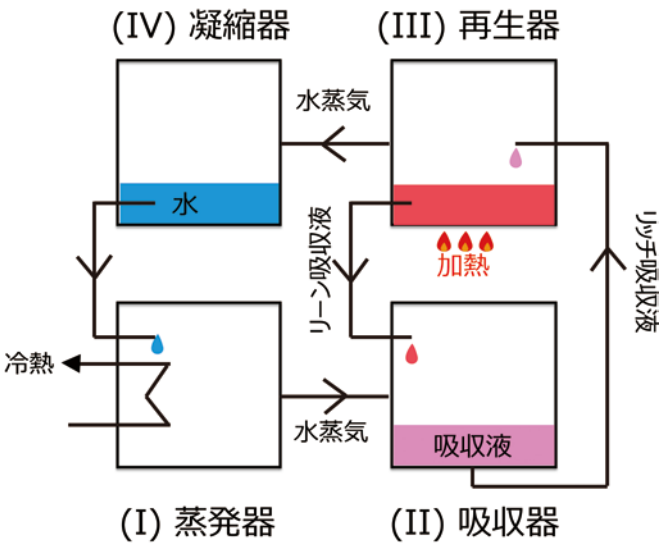


図6　吸収式ヒートポンプシステムの模式図

03-2 抽出蒸留

イオン液体と溶剤の親和性の違いを利用した応用例として、抽出蒸留が挙げられる。抽出蒸留とは、沸点の近い混合物や共沸混合物に第三成分である抽出剤を添加し、混合系の気液平衡をずらすことで単一化合物を得る蒸留である。従来技術では、抽出剤として有機溶剤や無機塩、高分子等が提案されているが、抽出剤自身が揮発性をもち、溶解性が乏しい、再利用の効率が悪い等の課題が挙げられている。イオン液体は揮発せず、無機塩等と比較して各種溶剤への溶解度が高く、回収が容易であるため、新しい抽出剤として期待されている。また、前述の通り、イオン液体と有機溶剤との親和性は、分子構造の最適化により制御可能である。例えば、[C_2mim][AcO]は水蒸気吸収能が高く、エタノール蒸気吸収能が低いため、水-エタノール系の抽出剤として利用が提案されている。また、[C_6mim][Tf_2N]は芳香族炭化水素の蒸気吸収能が高く、鎖式炭化水素の吸収能は低いため、ベンゼン-ヘキサン系の抽出蒸留における抽出剤として検討されている[28]。

04 おわりに

イオン液体の凝縮性ガス吸収特性について分子構造の観点から解説し、そのガス吸収能を活かした応用技術を紹介した。イオン液体はCO_2などの非凝縮性ガスばかりではなく、凝縮性ガスの吸収液としても有望である。本稿では、イオン液体の凝縮性ガスの溶解度を中心に紹介したが、熱物性、ガス吸収・放出速度、吸収メカニズムなど、イオン液体の高性能化や応用技術の展開に必要な知見は未だ十分とは言い難い。筆者らはイオン液体-水二成分系の諸物性や気液平衡関係の測定を進めるとともに[29]、イオン液体利用プロセスに必要なエンジニアリングデータの収集に取り組んでいる。これらの知見に基き、イオン液体の高性能化やプロセスの最適化を図り、各種応用技術の開発を進めたい。

参考文献

1) イオン液体研究会 監修, イオン液体の化学 新世代液体への挑戦, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邉正義, 編. (丸善出版, 東京, 2012).
2) 渡邉正義 監修, イオン液体研究最前線の社会実装, (シーエムシー出版, 東京, 2016).
3) 牧野貴至, 河野雄樹, 金久保光央, 熱測定, **44**(3), 85-92 (2017).
4) K.-S. Kim, S.-Y. Park, S. Choi, H. Lee, *J Chem Eng Data* **49**(6), 1550-1553 (2004).
5) R. Kato, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilibria* **231**(1), 38-43 (2005).
6) J.-F. Wang, C.-X. Li, Z.-H. Wang, Z.-J. Li, Y. -B. Jiang, *Fluid Phase Equilib* **255**(2), 186-192 (2007).
7) G. Zuo, Z. Zhao, S. Yan, X. Zhang, *Chem. Eng. J.* **156**(3), 613-617 (2010).
8) L. D. Simoni, L. E. Ficke, C. A. Lambert, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke, *Ind Eng Chem Res* **49**(8), 3893-3901 (2010).
9) J. Wang, D. Zheng, L. Fan, L. Dong, *J Chem Eng Data* **55**(6), 2128-2132 (2010).
10) K. Guo, Y. Bi, L. Sun, H. Su, L. Hungpu, *J Chem Eng Data* **57**(8), 2243-2251 (2012).
11) C. Römich, N. C. Merkel, A. Valbonesi, K. Schaber, S. Sauer, T. J. S. Schubert, *J Chem Eng Data* **57**(8), 2258-2264 (2012).
12) N. Nie, D. Zheng, L. Dong, Y. Li, *J Chem Eng Data* **57**(12), 3598-3603 (2012).
13) N. Merkel, C. Weber, M. Faust, K. Schaber, *Fluid Phase Equilibria* **394**, 29-37 (2015).
14) L. A. McNeely, *ASHRAE Trans* **85**(2), 413-434 (1979).
15) W. Shi, K. Damodaran, H. B. Nulwala, D. R. Luebke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**(45), 15897-15908 (2012).
16) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(23), 5192-5200 (2001).
17) L. E. Ficke, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **114**(32), 10496-10501 (2010).
18) L. Dong, D. Zheng, N. Nie, Y. Li, *Appl. Energy* **98**, 326-332 (2012).
19) S. P. Verevkin, J. Safarov, E. Bich, E. Hassel, A. Heintz, *Fluid Phase Equilibria* **236**(1-2), 222-228 (2005).
20) J. Safarov, S. P. Verevkin, E. Bich, A. Heintz, *J Chem Eng Data* **51**(2), 518-525 (2006).
21) A.-L. Revelli, F. Mutelet, J.-N. Jaubert, *J. Chem. Thermodyn.* **42**(2), 177-181 (2010).
22) J. J. Sardroodi, J. Azamat, M. Atabay, *J. Chem. Thermodyn.* **43**(12), 1886-1892 (2011).
23) R. Kato, J. Gmehling, *J. Chem. Thermodyn.* **37**(6), 603-619 (2005).
24) U. Domańska, A. Marciniak, *J. Chem. Thermodyn.* **40**(5), 860-866 (2008).
25) J. F. B. Pereira, L. A. Flores, H. Wang, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **20**(47), 15482-15492 (2014).
26) G. A. Florides, S. A. Kalogirou, S. A. Tassou, L. C. Wrobel, *Energy Convers. Manage.* **44**(15), 2483-2508 (2003).
27) D. Zheng, L. Dong, W. Huang, X. Wu, N. Nie, *Renew. Sust. Energy Rev.* **37**, 47-68 (2014).
28) A. B. Pereiro, J. M. M. Araújo, J. M. S. S. Esperança, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **46** 2-28 (2012).
29) 山拓司, 李賀, 児玉大輔, Qazi Umair Yaqub, 黒坂万里子, 前田哲彦, 牧野貴至, 増田善雄, 金久保光央, 水口洋平, 渡邉努, 第6回イオン液体討論会要旨集 (京都, 2015-10-2626/27, イオン液体研究会) P027.

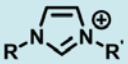
キーワード解説

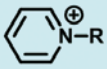
イオン液体

イオン液体(英語:Ionic Liquid)は、陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)だけで構成される融解温度100 ℃未満の塩類である。イオンのみで構成されていることから、イオン液体は一般的に、蒸気圧が極めて低い、難燃性である、イオン伝導度が高い等、水・有機溶媒とは異なる特徴を有する。すべてのイオン液体が前述の特徴を網羅しているわけではないが、電気化学デバイス、分離・抽出溶媒、反応溶媒をはじめ、トライボロジー、真空技術、バイオ関連など幅広い分野で「イオン液体だからこそ実現可能」となる応用が検討・提案されている注目の材料である。

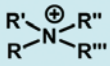
【イオン液体を構成するイオンの一例】

陽イオン(カチオン)

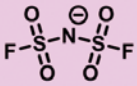

イミダゾリウム系

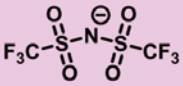

ピリジニウム系

ピロリジニウム系


アンモニウム系

陰イオン(アニオン)


FSI(FSA)


TFSI(TFSA)

イオン液体

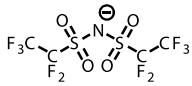
特長

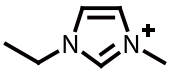
- 蒸気圧がほとんどない
- 比較的低粘性
- 耐熱性があり液体温度範囲が広い
- イオン伝導性が高い

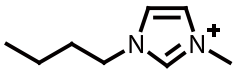
- 電気化学的デバイス分野
- 環境調和型反応溶媒
- 分離抽出溶媒

BETI 系イオン液体

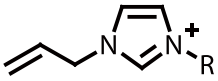
イオン液体の代表的なアニオンのひとつであるBETI(ビス(パーフルオロエチルスルホニル)イミド)アニオンを成分とするBETI系イオン液体を発売いたしました。本イオン液体は類似構造を有するFSIアニオン、TFSIアニオンと同様に、電気化学関連の分野で電解質等としての活用が期待されている材料です。

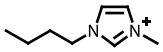

BETI
bis(perfluoroethylsulfonyl)imide

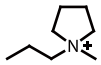

$[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$

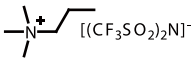

$[(C_2F_5SO_2)_2N]^-$

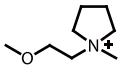
その他代表的な化合物例


$[X]^-$


$[(FSO_2)_2N]^-$


$[(FSO_2)_2N]^-$


$[(CF_3SO_2)_2N]^-$


$[(CF_3SO_2)_2N]^-$

*アニオンとカチオンの組合せにより多数の化合物が考えられます。資料をご要望の方はご連絡ください。

※無断転載および複製を禁じます。

関東化学株式会社
〒103-0022 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
室町東三井ビルディング
電話(03)6214-1090 FAX(03)3241-1047
HP http://www.kanto.co.jp/times/
E-mail : chemiti-info@gms.kanto.co.jp 編集責任者：猪瀬真人

平成 29 年 10 月発行