



イオン液体研究会

サーキュラーNo.13

CONTENTS

P01

代表世話人挨拶

イオン液体研究会代表世話人 京都大学 萩原理加

P03

特別寄稿

Chemical Abstractsのもたらした偶然とセレンディピティ.
鳥取大学 工学部附属GSC研究センター 伊藤敏幸

P19

Topics

金属錯体の液化に挑む: イオン液体科学に基づく多彩な展開
神戸大学 大学院理学研究科 持田智行

P25

開催報告

2019年度イオン液体研究会開催報告 慶應義塾大学 片山 靖

P28

学会参加報告・受賞報告

The 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) 参加・受賞報告
横浜国立大学院理工学府化学・生命系理工学専攻

渡邊・獨古・上野研究室 修士課程1年 水野遥月

COIL-8国際会議参加・受賞報告 - Alone in China? -

上智大学大学院 グリーンサイエンス・エンジニアリング領域

藤田研究室 博士課程1年 ザイラ・エリザベス

P32

研究室紹介

～東京工業大学 大内研究室～

P38

事務局からの連絡

第10回イオン液体討論会 など

Greetings



イオン液体との出会い

イオン液体研究会代表世話人
京都大学 エネルギー科学研究科 萩原理加

イオン液体の研究が盛んになって30年、イオン液体研究会が発足して15年ほどが経ちました。このたびイオン液体研究会の代表世話人をおおせつかりましたが、研究会が始まったところからは思いも及ばないことです。

今の研究会の若手の会員の方は、学生時代からイオン液体に接し、初めからイオン液体を研究対象としていらっしゃる方も多いでしょうが、発足したころの研究会は、イオン液体以外の、いろいろなバックグラウンドをもった研究者の集まりでした。かく言う私もその一人ですが、もともとはフッ素化学、それも無機化合物を対象とする合成化学を専門にしていました。酸素化学、塩素化学などということは滅多にありませんが、フッ素は元素名を冠した学問領域があり、有機でも無機でも含フッ素化合物を対象とするフッ素化学が、それぞれ一分野を築いています。Journal of Fluorine Chemistry という専門誌もあります。皆さんが今日よく使われている FSA や TFSA などのイオン液体のアニオンは、もともとはフッ素化学者が発明したものです。このようにフッ素に特化した学問領域ができているのは、フッ素原子のもつ特異性、サイズが小さいこと、電気陰性度が高いこと、電子親和力が大きいこと、分極しにくいことなどがもともっているのですが、他のハロゲンと異なり、単体の化学的合成法(特殊なものを除いて)がなく、塩素のように水溶液系の電気分解でも作れず、フッ化カリウムとフッ化水素からなる $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ という熔融塩を電解して製造します。私自身は学生から博士研究員の時代はもっぱら炭素材料のフッ化物や無機のフッ化物錯体合成などをやっていましたが、助手として就職した研究室が熔融塩の京都大学伊藤研究室でした。熔融塩は一般にはイオンから成る電気伝導性のある融体で、融点の違いはありますが、イオン液体との共通点が多いです。主な応用例は、アルミニウム製錬に代表されるように、水溶液系では水が分解してしまって製造できないような単体金属や上述のフッ素ガスなどの電気分解による製造に用いる電解質になります。

その研究室に、現在大阪大学桑畑研究室准教授の津田哲哉先生が、博士課程の学生として入って来られました。津田先生は九州工業大学の松永研で行っていた、クロロアルミナートのイオン液体の研究を伊藤研に移られてからも続けておられました。クロロアルミナート系のイオン液体はイオン液体の先駆けともいえる系であり、当時常温熔融塩とか室温熔融塩と呼ばれていました。そのアニオン AlCl_4^- や Al_2Cl_7^- は当時イオン液体で使われ始めていた弱配位性アニオン、 BF_4^- や PF_6^- などを用いたイオン液体にくらべて吸湿性が高いなど、取扱いが難しいものですが、たとえば塩化エチルメチルイミダゾリウム $\text{C}_2\text{C}_1\text{imCl}$ と AlCl_3 の反応で合成します。 $\text{C}_2\text{C}_1\text{imBF}_4$ などのイ

Greetings

オン液体は $C_2C_{1im}Cl$ と KBF_4 などのイオン交換で作られていましたが、親水性のイオン液体は蒸留も抽出もできないので、副生成物の KCl などの完全な除去が困難で、純度が問題になっていました。私は津田先生の合成を横で見ている、クロロアルミナートの合成のように、塩素をフッ素に代えた $C_2C_{1im}F$ を作って BF_3 と反応させれば純度の高いイオン液体が作れると思い、 $C_2C_{1im}Cl$ と、最近話題の無水フッ化水素 HF を反応させ、 $C_2C_{1im}F$ の合成を試みました。結果としては、 $C_2C_{1im}F$ はフッ化物イオンのルイス塩基性が強すぎてカチオンを攻撃して分解してしまうので、安定な塩として単離することはできませんでした。しかし、それは後から別の実験でわかったことで、実際にその時は、過剰に加えた HF がフッ化物イオンと反応し、フッ化物イオンと HF の錯アニオン、 $(FH)_nF^-$ を対アニオンとする新しいイオン液体が生成していたのです。カチオンが大きいと、アニオンが安定化され、いくら高真空にして HF を除いてフッ化物の固体にしようとしても液体のままであり、「室温で液体の不揮発性の塩」でした(ちなみに先ほどのフッ素ガスを作る時の熔融塩 $KF \cdot 2HF$ はカチオンが小さいため、錯アニオンが安定化されず、熔融状態で HF の解離圧はゼロにはなりません)。このイオン液体は他のイオン液体に比べて粘性率が低くイオン導電率が高いという特徴がありました。その後このアニオンを対アニオンとする多くのイオン液体を合成し、これらのイオン液体を出発物質としてさらにいろいろなルイス酸フッ化物と反応(弱酸として HF が遊離します)させてイオン液体を合成し、研究会でも報告させていただいております。

私のいた研究室に津田先生がいらっしゃらなかったら、そのような反応を試みようとはしなかったでしょうし、出来たものが不揮発性の液体でも、それがイオン液体であると気づくことすらなく、結果私はおそらくイオン液体の研究をしていなかったと思いますし、今ここでこのようなお話を書くこともなかったでしょう。ほんとうに不思議な気がします。このような出会いというか、縁にめぐりあうことが、研究には大きく影響するようです。最初にお話したように、イオン液体研究会は、多彩なバックグラウンドをもつ会員に恵まれており、研究交流を通じてそのような機会が数多く生まれていってくれるように期待しています。

Looking back

Chemical Abstracts のもたらした偶然とセレンディピティ。 鳥取大伊藤グループのイオン液体研究

鳥取大学名誉教授・工学部特任教授
工学部附属GSC研究センター
伊藤 敏幸

1. はじめに

イオン液体研究が世界中で大きく進展したのは 1999 年～2000 年以降であり、筆者のイオン液体研究の歴史と重なる。定年退職を機会に、筆者が何故イオン液体に興味を持ち、どのように研究を展開したかを紹介したい。

2. 溶媒に注目せよ！ Chemical Abstracts のもたらした偶然

筆者がイオン液体に興味を持ったのは、鉄(III)塩を触媒とする反応開発に遡る。

鉄は安価・安全な遷移金属であり、塩化鉄(III)や臭化鉄(III)は Friedel-Crafts 反応のルイス酸触媒として古くから使用されている。また、2 価鉄イオン(Fe^{2+})は空气中で容易に 3 価鉄イオン(Fe^{3+})に酸化されることが知られている。従って、もし Fe^{3+} が有機化合物の 1 電子酸化剤として機能すれば、生じた Fe^{2+} は空気存在下で Fe^{3+} に酸化され、1 電子酸化を契機とする環境調和型の反応触媒になると考えられる。しかし、無機化学の教科書に記載されている Fe^{3+} の酸化還元電位は +0.77 V (水溶媒中) であり、この値は Fe^{3+} は一般的な有機化合物から 1 電子を引き抜くには能力不足であることを示している。あるとき、Chemical Abstracts で調べ物をしている際に、“Iron(III)-(II) Couple in Acetonitrile” という論文に気が付いた。¹ タイトルに引かれて論文を読んでもみると、 Fe^{3+} の酸化還元電位が非プロトン性極性溶媒であるアセトニトリル中では +1.57V まで高くなるということが報告されていた。考えてみれば、金属塩の溶液では溶媒分子が金属カチオン、対アニオンそれぞれに溶媒和しているのであるから、金属カチオンの酸化還元電位が溶媒分子で変化することは納得できる。しかし、当時の筆者は、単に「 Fe^{3+} の酸化還元電位は +0.77V」と覚えていたため、この論文は新鮮な驚きであった。このため、「溶媒をキーワードに Fe^{3+} 塩を触媒とする反応を探索する」ことにした。書物で検索をすると PC 検索では得られない情報に気が付く好例かと思われる。

その結果、アセトニトリルを溶媒に使用して、 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を触媒とするシクロプロパノンジチオアセタールの開環反応、² *trans*-アネトールの [2+2] 環化反応を見つけることができた。³ さらに研究を進め、アセトニトリル溶媒中で $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 存在下、*trans*-アネトール (**1a**) に 1,4-ベンゾキノン (**2**) を反応させたところ、[2+2] 環化体 **3** は全く得られず、予期せぬ 2,3-ジヒドロベンゾフラン誘導体 **4a** が 93% という高収率で得られた (図 1, 式 1)。⁴ この時、水やアルコール、エーテル、ハロアルカン、トルエン、ジクロロメタンなどの溶媒中では何の反応も起こらず、アセトニトリルが必須溶媒であっ

Looking back

た。^{4,5} また、2,6-di(*t*-butyl)phenol や TEMPO を加えると完全に反応が止まるため、1 電子酸化を経由する電子移動型の反応であることがわかった。

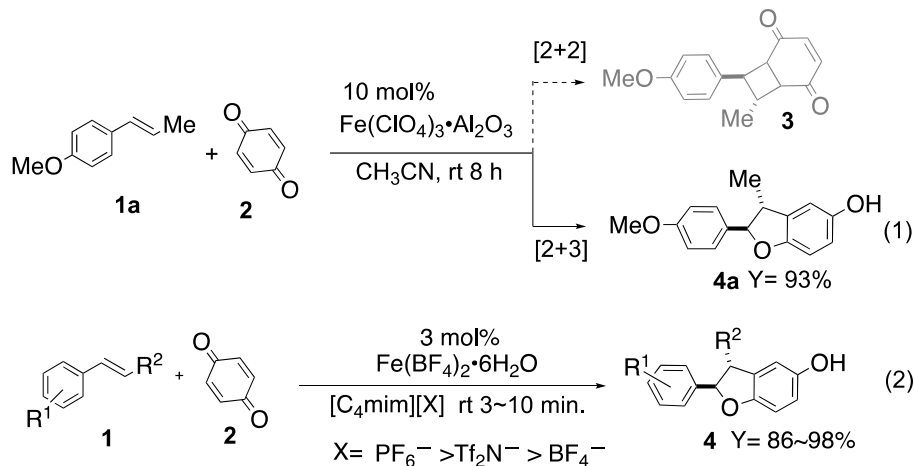


図 1. 鉄触媒による *trans*-anethol と 1,4-ベンゾキノンとの反応

そこで改めて文献を調べたところ、Engler らが $\text{Ti}(\text{IV})\text{I}_4$ を当量以上使用して *trans*-アネトールと 1,4-ベンゾキノンとを反応させて同じ化合物を合成していることがわかった。^{6,7} Engler らは、*trans*-アネトールと 1,4-ベンゾキノンの [2+2] あるいは [2+3] 型で環化付加したのち、生じたカチオン中間体の転位が起こり 2,3-ジヒドロベンゾフランに至るルートを提唱していた。⁷ それであれば、アセトニトリルよりもさらに極性が高く且つ非プロトン性の溶媒を使用すれば反応経路が変わるのではないかと考え、そのような液体を調べているうちにイオン液体に気が付いた。当時イオン液体は市販されておらず自分で合成しなければならなかった。Wilkes⁸ や Dupont⁹ の論文を読むと、合成そのものは容易と思われたものの、いずれの論文にも詳細な精製法の記載がなく困惑したことを覚えている。試行錯誤でいくつかの種類のイオン液体を合成して、*trans*-アネトールと 1,4-ベンゾキノンの反応に使用したところ、期待に反して生成物は同じ 4a であったが使用するイオン液体で反応速度が大きく変わることがわかった(図 1, 式 2)。⁴ また、アセトニトリル溶媒の場合、触媒には 3 価鉄塩が必須であったが、イオン液体溶媒を使用し、空気雰囲気で行うと 2 価鉄塩 $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を触媒に使用することができ、^{4,5} さらに、アセトニトリル溶媒では反応完了に 25°C で 1 時間以上要したが、イオン液体溶媒では同濃度、温度条件で 3 分から 10 分以内に反応が終了し、劇的な反応加速が起きた。イオン液体の粘性は通常の有機溶媒に比べて非常に高く、攪拌効率が低下し、反応速度が低下することが多い。この結果は筆者にとって衝撃的であり、筆者がイオン液体研究に取り組むきっかけになった。

この反応を発表した際、「高極性溶媒で中間体のカチオンが安定化すれば、むしろ反応速度は低下するのではないか？」としばしば質問された。私たちが見いだした反応加速効果はイオン液体、なかでもイオン液体を構成するアニオンに依存する。アニオンが次の順番、 $\text{PF}_6^- > \text{Tf}_2\text{N}^- > \text{BF}_4^-$ で反応加速効果が大きくなり、トリフラート(OTf)では反応が遅く、トリフルオロ酢酸アニオン

Looking back

(OTFA)や硫酸アニオンのイオン液体では反応は起こらなかった。⁴ PF_6^- や Tf_2N^- のようなアニオンはカチオンへの配位性が低いことが知られ、プロトン受容性を示す β 値も小さい。従って、反応中間体のカチオンに配位して安定化する性質が弱く、 Fe^{3+} の酸化電位が上がり、電荷分離中間体が生成する1電子酸化が容易に起こったと考えられる。実際に片山先生らはイオン液体中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ の酸化電位が 1.1V になると報告している。¹⁰ 一方、 PF_6^- や Tf_2N^- アニオンの

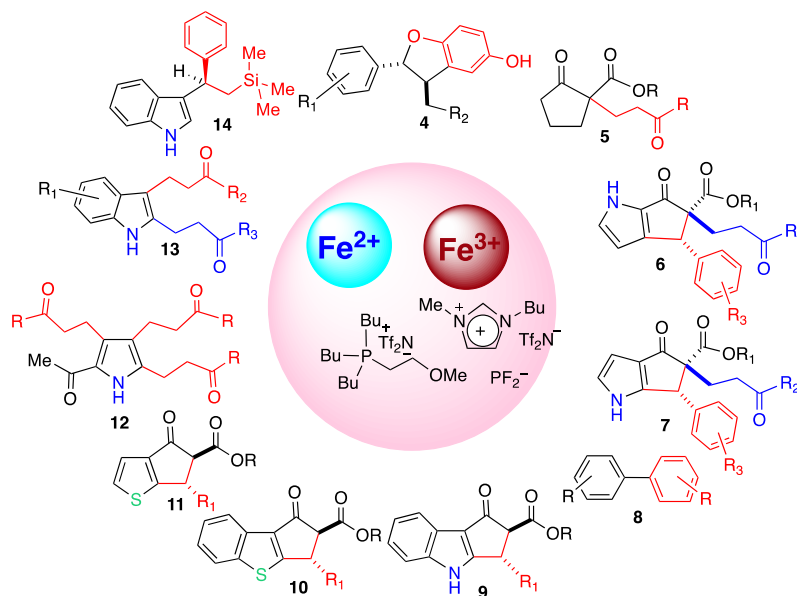


図2. イオン液体溶媒をキーワードに開発した鉄触媒反応

イオン液体は生じたカチオン中間体あるいは電荷分離遷移状態を安定化せず反応加速が起きたと思われる。このことは PF_6^- や Tf_2N^- アニオンのイオン液体を溶媒に使用すると、反応系内で発生するカチオンや Lewis 酸の活性化が期待できることを示唆している。

筆者の研究室で溶媒に着目して開発した鉄触媒反応を図 2 に示す。「鉄」、「イオン液体」という二つのキーワードで、ワンポット Nazarov 環化-Michael 反応¹¹⁻¹³、鉄塩をルイス酸触媒に使用する Michael 付加反応¹⁴、ピロールやインドールへの位置選択的 Friedel-Crafts アルキル化反応^{15,16,17}、Grignard 反応用のホスホニウムイオン液¹⁸を活用するアリール Grignard 試薬の FeCl_3 触媒による酸化的カップリング反応¹⁹などを開発することができ、4~14 の化合物群の合成を達成した(図 2)。^{20,21}

3. 「Miss セレンドイピティー」降臨:イオン液体を酵素反応の溶媒に利用する

リパーゼは有機溶媒も反応溶媒に使用することができ、試薬の感覚で使用できる生体触媒であり、現在では工業的に広く利用されている。²² リパーゼを触媒とするアシル化の溶媒としてジソプロピルエーテルやトルエン、イソオクタンが使用されているが、反応後の酵素は使い捨てであった。我々はイオン液体がリパーゼ触媒アシル化反応の溶媒に使用すれば、反応後に生成物(R)-アセタートと未反応の(S)-アルコールをエーテル抽出した後のイオン液体層には酵素が残り、「酵素をイオン液体に固定化」して繰り返し使用することができると考えた(図 3)。²³ 実際に、ラセミ体のアルコール(\pm)-**1** をイオン液体に加え、これにアシルドナーとして酢酸ビニル(1.5 当量)と市販のリパーゼを触媒に加えるとエステル交換反応でアルコールがアセチル化された。この時、酵

Looking back

素はエナンチオマーを識別し、(R)-体のみがアセト(R)-2になり、(S)-体のアルコールは未反応物として残った。アルコールとエステルはカラムクロマトグラフィーで簡単に分離できるため、エナンチオマーを分離することができた(図 3)。

^{23a} 酵素反応の溶媒として常識外れの溶融塩を使用する不斉酵素反応の最初の例である。

リパーゼの溶媒にイオン液体を使うというのは筆者のセレンディピティであるが、イオン液体を自前で合成して溶媒としての素性を把握できていたという背景がある。イオン液体を活用する酵素反応やタンパクの研究は、この 20 年間に 7,000 報以上の論文が発表され、現在では生体触媒化学における重要なテーマの一つになっている。²⁴

さて、イオン液体溶媒を使用して酵素リサイクルが実現したが、3 回リサイクルを繰り返すと以後は反応速度が顕著に低下する問題が生じた。^{23a} この理由を探るため、反応後のイオン液体を調べると、環状のアセトアルデヒド 3 量体(2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxane)が生成してイオン液体中に蓄積し、このアセトアルデヒド 3 量体がリパーゼの反応阻害を起こすことがわかった。²⁵ この反応では、我々は酢酸ビニルをアシル化剤に使用していた。酢酸ビニルは、エステル交換で生じたビニルアルコールが互変異性で揮発性のアセトアルデヒドになる。このために逆反応がおきない。アセトアルデヒドは酵素タンパクのアミノ酸残基と Schiff 塩基を形成して酵素阻害を起こすことが知られているが、開放系で反応すれば揮発して反応系から除かれてしまうため、逆反応が起こさず、酵素阻害も起こさないという利点のためにアシル化剤に広く使用されている。²² この時、イオン液体はすべて 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩([C₄mim]⁺)イオン液体を使用していた。[C₄mim]塩イオン液体の 2 位のプロトンは酸性

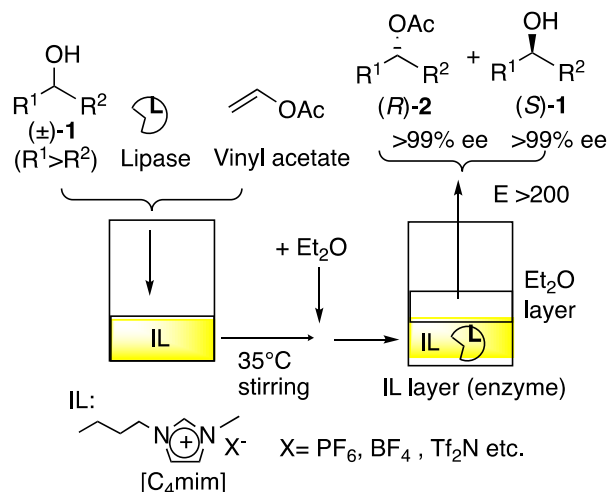


図 3.イオン液体を溶媒に使用するリパーゼ触媒不斉アシル化反応

アセトアルデヒドは酵素タンパクのアミノ酸残基と Schiff 塩基を形成して酵素阻害を起こすことが知られているが、開放系で反応すれば揮発して反応系から除かれてしまうため、逆反応が起こさず、酵素阻害も起こさないという利点のためにアシル化剤に広く使用されている。²² この時、イオン液体はすべて 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム塩([C₄mim]⁺)イオン液体を使用していた。[C₄mim]塩イオン液体の 2 位のプロトンは酸性

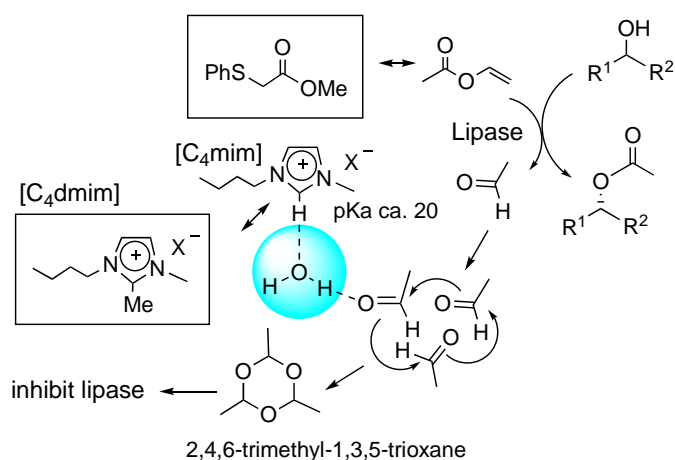


図 4. イミダゾリウム塩イオン液体中でリパーゼを繰り返し使用する際の問題点

Looking back

度が高いと考えられる。ただし、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム環の 2 位プロトン自体が Brønsted 酸としてアセトアルデヒドのオリゴマー化を触媒するとは考えがたい。しかしイオン液体溶媒中に微量に存在する水分子がイミダゾリウム環の 2 位プロトンでトラップされると、水分子のプロトンの Brønsted 酸性が上がり、アセトアルデヒドのオリゴマー化を触媒すると推測された(図 4)。なお、私たちが研究していた頃は 2 位プロトンの pK_a に関する論文はなかったが、その後、 pK_a 値 20 程度と報告された。²⁶ この作業仮説にたてば、この問題を解決するには二つの方策が考えられた。

1) アシルドナーとして酢酸ビニルを使わず、メチルあるいはエチルエステルを使用する。

ただし、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リパーゼ触媒のアシル化剤に利用することは難しい。²² しかし、イオン液体は揮発しない液体である。そこで、酢酸メチルより少し沸点が高いフェニルチオ酢酸メチルエステルをアシル化剤に使用し、イオン液体([C₄mim][PF₆])を溶媒にメタノールのみが気化する減圧条件でリパーゼを作用させたところ、生じたメタノールが速やかに反応系から除かれるため第二級アルコールの不斉アシル化反応が効率的に進行した。²⁷ イオン液体を使用することで、減圧反応でリパーゼ触媒アシル化を行った最初の例である。

2) 酸性プロトンを持たないイオン液体を溶媒に使用する。

もしイミダゾリウム塩の 2 位プロトンが問題であれば、2 位をメチル化して酸性プロトンをなくしてしまえばよい。そこで、1-ブチル-2,3-ジメチルイミダゾリウム ([C₄dmim]⁺) 塩イオン液体を合成し、リパーゼの繰り返し使用を試みた。[C₄dmim][BF₄]を使用すると、酢酸ビニルをアシルドナーに使用しても、期待通り全く速度低下を起こさずに酵素を 10 回以上繰り返し使用することがわかった。²⁸ さらに、この過程でリパーゼが[C₄dmim][BF₄]中で非常に安定であることに気がつき、酵素の安定化にイオン液体を利用するという着想に至った。[C₄dmim]⁺とアルキル PEG 硫酸アニオンからイオン液体 IL1 を合成し(図 5)、リパーゼの安定性を向上させる目的でリパーゼ PS を IL1 で被覆したイオン液体コーティング酵素(IL1-PS)を調製した。²⁹⁻³¹ 得られたイオン液体コーティング酵素は有機溶媒中の安定性が顕著に向上し、第 2 級アルコールのアシル化触媒に使用すると多くの基質で V_{max} , K_{cat} が大きくなることを発見した。³⁰ たとえば 2-ナフチル-1-エタノールのアシル化においては E 値 200 以上の完全なエナンチオ選択性を保持したまま、市販リパーゼ PS と比較して 1,500 倍もの反応加速が実現した(図 5)。³⁰

これを契機にイオン液体コーティング酵素の研究を展開し、イミダゾリウム環にキラルピロリジニウムメチル基を連結した D-ProMe は IL1 よりも反応加速がおこり、³² 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 IL1 単独コーティングよりも酵素活性が上がることを発見した。³³ 次いで、IL1-PS を第四級アンモニウム塩イオン液体[N₂₂₁MEM][Tf₂N]、あるいはホスホニウム塩イオン液体[P₄₄₄MEM][Tf₂N]溶媒中(図 5)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より迅速にアシル化が進行した。³⁴⁻³⁶ イオン液体はジイソプロピルエーテルなどの分子性溶媒に較べると 200 倍以上粘

Looking back

性が高い。従って、これらのイオン液体中で IL1-PS の酵素活性が向上したことを意味する。

また、ホスホニウムカチオンイオン液体 PL1³⁷, 1,2,3-トリス(*N,N*-ジエチルアミノ)シクロプロペニウムカチオンを持つ TAC1³⁸ でリパーゼ PS をコーティングした TAC1-PS (図 5) 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基質選択性が変化することを見いだした。³⁷⁻⁴⁰ なかでも、トリアゾリウムカチオンを持つ Tz1 でコーティングした Tz1-PS をイオン液体 [N₂₂₁MEM][Tf₂N] 溶媒中で使用すると、2 年間という驚くほど長期間にわたる酵素のリサイクル使用が実現した。³⁹ Tz1-PS は現在では [N₂₂₁MEM][Tf₂N] 中で冷蔵庫に保存しているが、昨年、活性をしらべたところきちんと初期活性を維持していることが確認できた。この先、何年持つか試してみると面白いかもしれない。

イオン液体コーティングで K_{cat} 値が大きくなると同時に K_m も大きくなる (基質認識が甘くなる) ことが多い。リパーゼには活性中心を覆うフタに相当するリッドという部分が存在し、基質取り込みに関与していることが知られており、⁴¹ リッドがオープン型になると K_m , K_{cat} が大きくなることが報告されている。^{42,43} また我々のイオン液体のアニオン部の PEG 基は水分子を強く捕捉する。このためイオン液体被覆でリパーゼの表面保持水 (タンパクのフレキシビリティ維持に重要な働きを持つとされている) の脱離が抑制されると考えられる。従って、イオン液体コーティングによるリパーゼ活性化の起源は、リパーゼの基質取り込み部位に存在するリッドのオープン化と表面保持水の脱離抑制によるタンパクのフレキシビリティ維持によるものと推察される。²⁴ この仮説の直接的な証拠を得るため、リパーゼタンパクとコーティング剤イオン液体錯体の TOF-MS 分析を広島大学の泉教授と共同研究を行ったところ、イオン液体はリッドとタンパクのボトム部分に多く結合していると思われるデータが得られた。

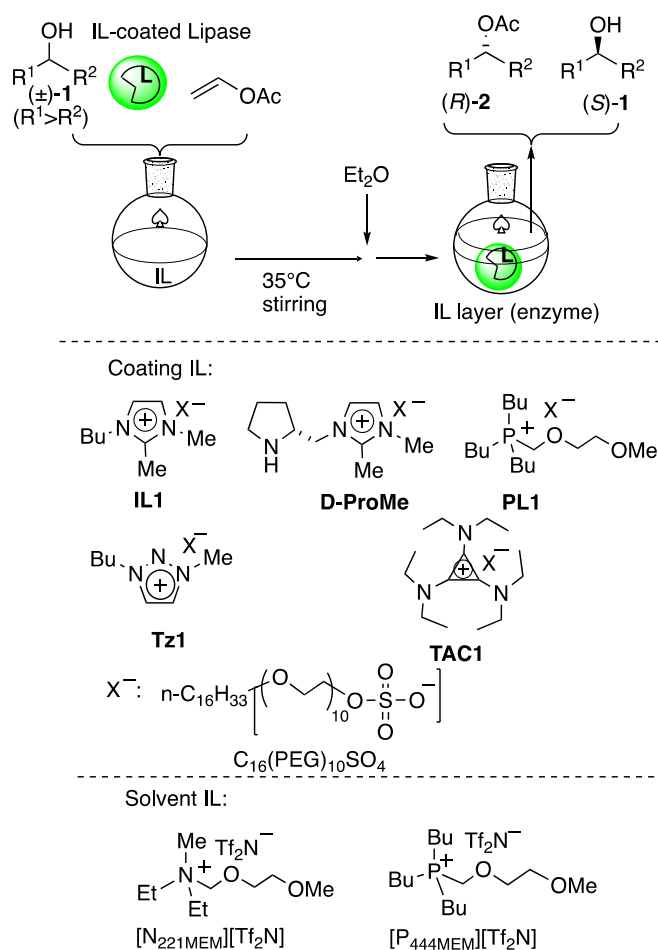


図 5. イオン液体コーティングリパーゼを使用する不斉アシル化反応

Looking back

4. 気軽に引き受け後悔、最後にはなんとか晴れ;セルロース溶解性イオン液体のデザイン

セルロースは水をはじめとする分子溶媒にはほとんど溶解せず、これがセルロースの化学修飾や温和な条件での加水分解の障壁になっていた。2002年に Rogers らが、イミダゾリウム塩イオン液体[C₄mim][Cl]がセルロースを溶解し、この溶液から得られた再生セルロースは結晶構造が変化し、幾分かアモルファス化するためセルラーゼで迅速に加水分解されることを報告した。⁴⁴ これ以後、セルロース溶解性イオン液体の開発が世界中で競われるようになった。

2008年頃、出光興産から「セルロースを溶かす疎水性イオン液体を開発して欲しい」という依頼を受けた。セルロース溶解性イオン液体の研究はすでに大野先生、後藤先生が行っておられるので、いずれかの先生と共同研究をされた方がよいとアドバイスをしたところ、「お二人ともそれぞれ違う企業と組んで研究をされているので、是非とも先生にやって欲しい」とのことであり、大野先生、後藤先生に同じ分野で研究をすることをお断りした後、出光興産の依頼を引き受けることにした。我々はオクタフルオロペンチル硫酸アニオンと各種カチオンを組み合わせると疎水性を示すイオン液体になることを明らかにしており、⁴⁵ この技術を基盤にすれば、疎水性でセルロースを溶かすイオン液体は合成できると安易に考えたのである。大野先生は、セルロースの溶解性はイオン液体を構成するアニオンの水素結合受容性にあり、セルロース溶解性を示すためには水素結合受容性を示すβ値が0.8以上必要であるという説を提唱されていた。⁴⁶ 我々の持つオクタフルオロペンチル硫酸アニオンのβ値は知られていなかったが、少なくとも塩化物イオン程度のβ値を示すであろう、あとは、カチオンにセルロースの水素結合に割り込めるような置換基をつければ良いと考えたのである。

ところがこのテーマはそう簡単な仕事ではなかった。デザインしたイオン液体はことごとくセルロース溶解性を示さなかった。しかし、すでに NEDO のプロジェクトに採択され研究費が付いている。これほど焦ったことはない。期待通り進行していないことを推進会議で報告すると、評価委員の東大鮫島正浩先生から、セルロース加水分解を担う酵素であるセルラーゼのセルロース取り込みを行うプロセスに着目すればセルロース溶解性イオン液体のデザインができないだろうか、というヒントを頂いた。このヒントをもとに、セルラーゼのタンパク構造を改めて眺めてみた。セルロース取り込み部位に多数のアミノ酸残基が存在する事に着目し、セルロース末端のアセタールとアミノ基が Schiff 塩基を形成することがセルロースを酵素活性中心に取り込む原動力になっているという作業仮説を立てた。もし、この仮説が成り立つのであれば、フリーのアミノ基をイオン液体構造に取り込めばセルロース溶解性を示すイオン液体になる可能性がある、と考えたのである。そこでアミノ酸をアニオンに有するイオン液体に着目した。アミノ酸イオン液体と言えば大野先生である。⁴⁷ 当時、アミノ酸イオン液体のβ値を調べた報告はなかったが、カルボン酸であればβ値は高いはずであり、セルロース溶解性を示すと期待した。しかし、大野研究室からアミノ酸イオン液体のセルロース溶解性についての報告例はなかった。本家が報告していないということは、調べたが良い結果がでなかったのか、見過ごされていたのか不明であるが、とりあえず、セルラーゼの基質取り込み部位に存在するトリプトファンをアミノ酸に固定して[C₄mim]⁺カチオンと組み合わせたイオン

Looking back

液体を合成し、セルロース溶解性を調べた。ところが [C₄mim][Try] はセルロース溶解性を示さなかった。これも駄目かと落胆したが、ここで諦めるわけにはいかない。さらにカチオンを代えてトリプトファン塩を合成したところ [N₂₂₁ME][Try] がセルロースを溶かすことがわかった。⁴⁸ これがブレークスルーとなり研究は一気に進んだ。カチオンを [N₂₂₁ME]⁺ に固定し、アミノ酸を代えていったところリジン塩イオン液体 [P₁ME][Lys] やアラニン塩イオン液体 [N₂₂₁ME][Ala] が優れたセルロース溶解性を示すことを見いだした(図 6)。⁴⁸⁻⁵² また、予

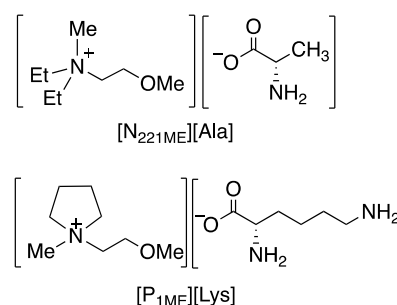


図 6. セルロース溶解性アミノ酸イオン液体

想通り、アミノ基フリーの方がセルロース溶解性が高いこともわかった。⁴⁸ ただし、カチオン構造でセルロース溶解性は大きく変化し、セルロース溶解にはアニオンの β 値に加えてカチオンも重要な役割を果たしていることがわかった。近年、アミノ酸イオン液体を生体高分子の溶解に利用する例が報告されるようになったが、^{53,54} 我々の成果はその先駆けに相当する。窮地を救うヒントをくださった鮫島先生と、ネガティブデータの嵐に耐えて頑張ってくれた学生諸君に感謝している。我々が合成したアミノ酸イオン液体はことごとく水溶性であり、当初目標とした疎水性でセルロースを溶解するイオン液体の開発には至らなかったが、セルロースを溶解する疎水性イオン液体が 2015 年に大野研究室から報告された。⁵⁵ この研究会のメンバーから解決法が報告されたことは大変嬉しいことである。

次に、リグニンに着目し、まず、アミノ酸アニオンをアラニンに固定してカチオンの最適化を検討したところ、*N*-メチル-*N*-メトキシエチルピロリジニウム アラニン ([P₁ME][Ala]) が市販のアルカリリグニンを良く溶かすことがわかった。そこで、今度はカチオンを [P₁ME]⁺ に固定してアミノ酸を最適化したところ [P₁ME][Lys] がリグニンを最も溶解できることを見だし、[P₁ME][Lys] を利用して檜や杉粉末からのリグニン抽出に成功した。⁵¹ ただし、[P₁ME][Lys] 単独では高粘性のためスケールを上げることが難しかった。この問題点を克服するために、アミノ酸イオン液体と非プロトン性極性有機溶媒の混合溶媒化を検討し、良好なセルロース溶解性を示す低粘性溶媒の調整に成功した。^{49,52} まだ完全に解決できたとは言いがたいものの、少しは解決の糸口が見えてきたような気がしている。

セルロース誘導体は、アセテートレーヨンに代表されるように広範な分野で応用されている。しかし、セルロースは強固な水素結合ネットワークを形成しているため分子性液体に難溶であり、水酸基の化学修飾には厳しい反応条件が要求される。一方、近年、覚知、高橋らがイオン液体 [C₂mim][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、セルロースの水酸基がアセチル化されることを報告した。⁵⁶

この成果に触発され、アミノ酸イオン液体 [P₁ME][Lys] でセルロースを溶かして、酢酸ビニルあるいは酢酸イソプロペニルを加えてみた。アミノ基でアシル化がより円滑に進行することを期待した

Looking back

が、予期に反して全くアシル化は起こらなかった。一方、アニオンをアセタートに代えたイオン液体体[P_{1ME}][OAc]にセルロースを溶かした場合、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニルいずれにおいても定量的なアセチル化が進行した。そこで、イオン液体は[P_{1ME}][OAc]に固定し、セルロースの水酸基のエステル化に利用できるアシルドナーのデザインを検討したところ、従来、困難であったベンゾイル化において、2,2,2-トリフルオロエチルエステルが極めて効果的なアシル化剤になることを見いだした。⁵⁶ セルロースを[P_{1ME}][OAc]に溶かした後、セルロースに対して当量の 2,2,2-トリフルオロエチルベンゾエートを加えて 80°C で攪拌するだけで、ほぼ全ての水酸基がベンゾイル化され、反応後に水で希釈するとセルロースのベンゾエート誘導体が定量的に得られた(図 7)。⁵⁷ 従来セルロースのアシル化に使用されていた酸無水物、酸塩化物、ピリジンなどが不要な環境調和型のアシル化が可能になり、様々なセルロースエステル誘導体の合成に活用できると期待される。

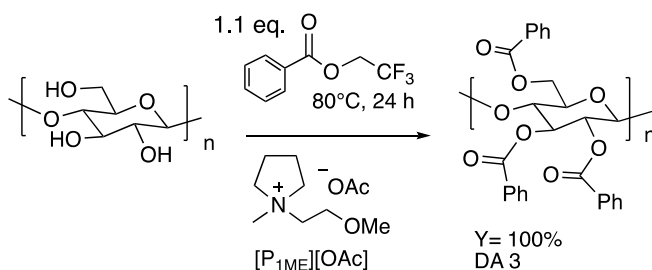


図 7. イオン液体を使用するセルロースのベンゾイル化

5. 「Miss セレンディピティー」再び降臨:イオン液体による抵抗可変型メモリ(CB-RAM)の機能向上

コンピュータで使用されているメモリには、高速応答であるが電源を落とすとデータが消失する揮発性メモリ(メインメモリ(DRAM)とキャッシュメモリ(SRAM))と、応答速度は遅いが電源を落としてもデータが消えない不揮発性メモリ(ハードディスクあるいは NAND フラッシュメモリ)という二種類のメモリが使われている。揮発性メモリのデータ容量が限られるため、コンピュータ動作のためには常に不揮発性メモリにアクセス可能にしておく必要があり、このための待機電力が常に消費されている。もし、DRAM 相当速度で動作する不揮発性メモリができると演算速度向上と共に大幅な消費電力低減が可能となる。抵抗可変型メモリ(CB-RAM)は、ナノサイズの細孔を持つ厚さ 10~20 nm の金属酸化物(HfO₂ 等)を、活性電極(Cu 等)と不活性電極(Pt 等)で挟んだシンプルな構造を持つメモリである(図 8)。^{58,59} 活性電極(Cu)に正の電圧を印加すると、活性電極から銅イオンが溶出し、金属酸化物細孔内を移動して不活性電極表面上に順次還元析出して導電性

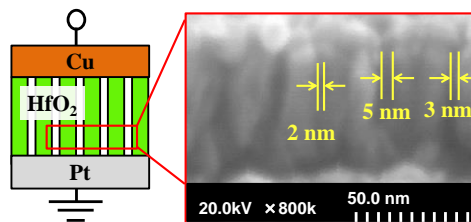


図 8. Cu/HfO₂/Pt タイプ CB-RAM の素子構造⁵⁹

Looking back

フィラメントが形成され、フィラメントが両極を結んだ途端に高抵抗状態から低抵抗状態に一挙に変化する。次いで、活性電極に負の電圧を印加するとフィラメントが断裂し、再び高抵抗化する。そこで、低抵抗と高抵抗をそれぞれ“1”と“0”に割り当てるとメモリとして機能する。CB-RAM の応答速度は USB メモリの 1,000 倍という DRAM に近い高速であり、素子構成が単純なためにハードディスクと同等の記録密度を持つメモリが作成可能と考えられ、次世代不揮発性メモリの切り札として期待されながらも、スイッチング耐性の低さが実用化の障壁になっていた。この問題を解決するため、従来の CB-RAM 研究では専ら金属酸化物層の構造最適化が研究されていた。⁵⁸ 一方、鶴岡らが HfO₂ ナノ細孔内に単分子レベルの水層が存在し、この水層の内部あるいは表面で銅イオンが移動して銅フィラメント形成が起きている可能性を示唆した。⁶⁰ この話を木下健太郎博士(前鳥取大学工学研究科情報エレクトロニクス専攻, 現在, 東京理科大学理学部准教授)から聞き、CB-RAM のスイッチング耐性の低さを解決する方法はイオン液体であると即座に確信し、木下研との共同研究をスタートさせた。Cu フィラメント形成過程(フォーミング)には 3~4V 必要とされている。水の電気分解は 1.24V で起こることはよく知られており、金属酸化物ナノ細孔中で水が電気分解され酸素や水素を発生すれば、細孔の破壊に繋がり円滑なフィラメント形成-破断-再形成のプロセスを阻害することは容易に推察できる。一方、イオン液体は電気化学的に安定であり、もし、金属酸化物のナノ細孔にイオン液体を充填すれば、銅イオンの輸送とフィラメント形成-破断-再形成のプロセスの円滑化に貢献できるはずである。この予想は見事に的中し、イオン液体の使用で CB-RAM 実用化の最大の障壁を打破することができた。⁶¹⁻⁶³ 従来、CB-RAM はスイッチング 100 回後(パルス換算で 100 万回の書換時間に相当)20%程度の素子しか機能しなくなっていたが、銅塩を溶解したイオン液体(0.4 M Cu(Tf₂N)₂/[C₄mim][Tf₂N])を HfO₂ 層に充填すると 90%以上の素子が正常に動作した。^{62,63} さらに、Cu²⁺をトリグリム(G3)に溶解した溶媒和イオン液体(Cu(Tf₂N)₂/G3)を HfO₂ 層に加えると、CB-RAM の駆動電圧がさらに低下し、0.6~0.7 ボルト以下の低電圧(USB メモリの 1/10 以下)でメモリを駆動することに成功した。⁶⁵ 最近作成した素子では応答速度がさらに上がり、USB メモリの 10,000 倍の速度で駆動することができた。CB-RAM 実用化の最大の障壁を突破するブレークスルーを成し遂げたと思われる。最終的な実用化までには、まだまだ壁があると思われるが、将来、イオン液体内包型 CB-RAM が実用化されると、コンピュータの設計自体が大きく変わると予感される。

6. おわりに

有機合成溶媒から始まり、酵素反応溶媒、酵素活性化、セルロース溶解性イオン液体の開発、グリコシル化用イオン液体、⁶⁶ 宇宙船用潤滑油、⁶⁷ CO₂ 吸収用イオン液体、⁶⁸ リチウム電池用電解液、⁶⁹ 液式デシカント用イオン液体の開発⁷⁰ など応用範囲を広げながら①~⑩にわたるテーマで研究を展開することができた(図 9)。本稿ではごく一部を紹介したが、イオン液体という素材は筆者の研究スタイルに良くマッチしていたようである。なかでも研究が進み出した頃に特定領域研究が始まり、さらに、特定領域研究から始まった本研究会で様々なアイデアを得ることができ、

Looking back

一部は共同研究にも発展し、筆者のグループ単独では到底成し遂げられない成果をあげることができた。

本研究を進めるに当たっては、多くの学生諸君と共に伊藤研のスタッフである野上敏材准教授（筆者の後任として10月1日に教授昇任予定）、旧スタッフである川面基日本大学教授、深谷幸信特任准教授が頑張ってくれた。リチウム電池用電解液の研究では鳥取大学坂口裕樹教授、薄井洋行准教授、道見康弘助教、CO₂吸収用イオン液体では産総研金久保光央博士、宇宙船用潤滑油イオン液体ではルーレオ工科大学南一郎教授、セルロース溶解性イオン液体の研究では京都府立大学宮藤久士教授、イオン液体によるリパーゼ活性化の研究では広島大学泉俊輔教授、イオン液体コーティングリパーゼを使用するDKR研究では鳥取大学片田直伸教授、CB-RAM研究では東京理科大学木下健太郎准教授、京都大学萩原理加教授と松本一彦准教授、液式デシカント用イオン液体では中部電力中山浩博士、など多くの方々に御世話になった。ここに記して感謝の意を示したい。

本稿が少しでもみなさんの参考になれば幸いである。

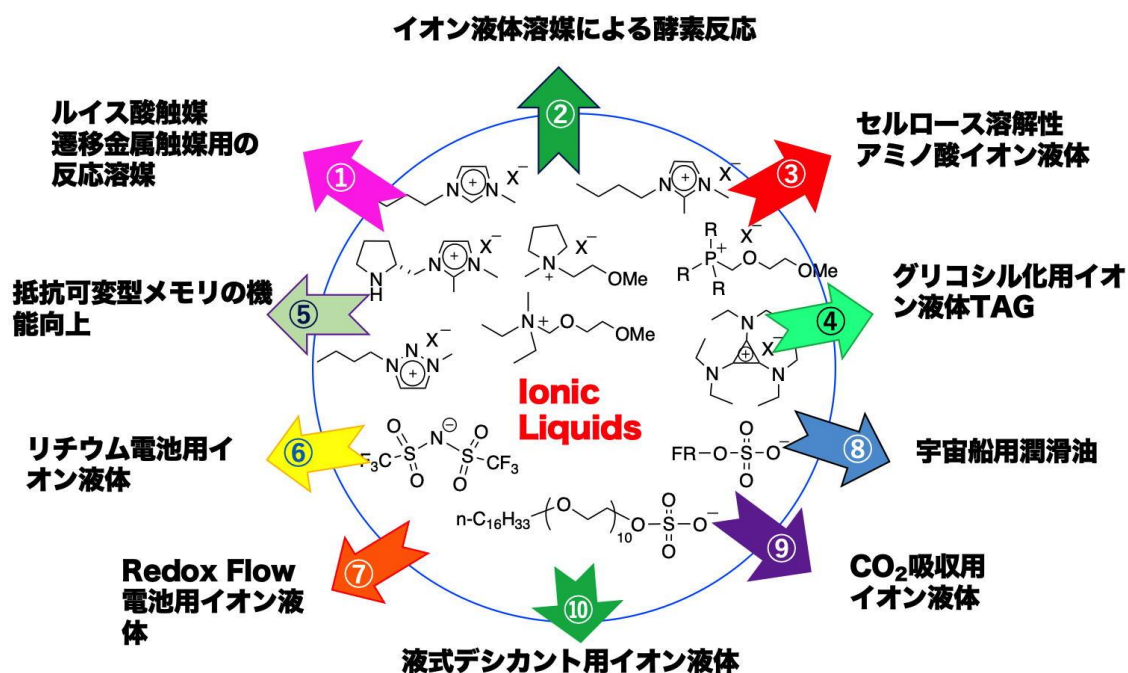


図9. 伊藤研究室のイオン液体研究：20年間に10のテーマを推進

Looking back

略号

カチオン

[C₄mim]⁺ : 1-butyl-3-methylimidazolium

[C₄dmim]⁺ : 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium

[C₂mim]⁺ : 1-ethyl-3-methylimidazolium

[N₂₂₁ME]⁺ : *N*-ethyl-*N*-(2-methoxyethyl)-*N*-methylethanaminium

[P₁ME]⁺ : *N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)pyrrolidinium

[N₂₂₁MEM]⁺ : *N*-ethyl-*N*-(2-methoxyethoxymethyl)-*N*-methylethanaminium

[P₄₄₄MEM]⁺ : tributyl(2-methoxyethoxyethyl)phosphonium

アニオン

[BF₄]⁻ : tetrafluoroborate

[PF₆]⁻ : hexafluorophosphate

[OTf]⁻ : trifluoromethanesulfonate

[Tf₂N]⁻ : bis(trifluoromethylsulfonyl)amide. [Tf₂N]⁻ は試薬カタログや文献でしばしば “bis(trifluoromethylsulfonyl)imide” とされている。しかし, “imide” は “an amido compound which connected with two carbonyl groups” であり, [Tf₂N]⁻ は IUPAC ルールに従って命名すると “bis(trifluoromethylsulfonyl)amide” とすべきである。ただし, “(trifluoromethylsulfonyl)imide” であれば IUPAC ルールに従った命名と言える。

IL1: 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium cetyl-PEG₁₀ sulfate

TAC1: tris(diethylamino)cyclopropenium cetyl-PEG₁₀ sulfate

D-ProMe: 1-((*R*)-pyrrolidin-2-yl)methyl-2,3-dimethylimidazolium cetyl-PEG₁₀ sulfate

PL1: tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium cetyl-PEG₁₀ sulfate

Tz1: 3-butyl-1-methyl-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium cetyl-PEG₁₀ sulfate

Cetyl-PEG₁₀ SO₄: 3,6,9,12,15,18,21,24,27,30-decaoxacetyltriacontyl sulfate

参考文献

1. Kratochvil, B.; Long, R. *Anal. Chem.*, **1970**, *42*, 43.
2. Ohara, H.; Kudo, K.; Itoh, T.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Heterocycles*, **2000**, *52*, 505.
3. Ohara, H.; Itoh, T.; Nakamura, M.; Nakamura, E. *Chem. Lett.*, **2001**, 624.
4. Ohara, H.; Kiyokane, H.; Itoh, T. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 3041.
5. Itoh, T.; Kawai, K.; Hayase, S.; Ohara, H. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 4081.
6. Engler, T. A.; Letavic, M. A.; Reddy, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *64*, 2860.
7. Engler, T. A.; Combrink, K. D.; Letavic, M. A.; Lynch, Jr. I. K. O.; Ray, J. E. *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6567.
8. Wikes, J. S.; Zaworotko, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.

Looking back

9. Dupont, J, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1217.
10. (a) Yamagata, M.; Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochemistry*, **2005**, *73*, 564; (b) Yamagata, M.; Tachikawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 3317.
11. Fujiwara, M.; Kawatsura, M.; Hayase, S.; Nanjo, M.; Itoh, T. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 123.
12. Ibara, C.; Fujiwara, M.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 1627.
13. Sakae, M.; Oshitani, S.; Ibara, C.; Natsuyama, M.; Nokami, T.; Itoh, T. *Heteroatom Chem.* **2014**, *25*, 482.
14. Uehara, H.; Nomura, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Electrochemistry*, **2006**, *74*, 635.
15. Itoh, T.; Uehara, H.; Ogiso, K.; Nomura, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 50.
16. Kobayashi, J.; Matsui, S.; Ogiso, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 3917.
17. Nokami, T.; Yamane, Y.; Oshitani, S.; Kobayashi, J.; Matsui, S.; Nishihara, T.; Uno, H.; Hayase, S.; Itoh, T. *Org. Lett.*, **2015**, *17*, 3182.
18. Itoh, T.; Kude, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 7774.
19. Kude, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M. Itoh, T. *Heteroatom Chem.* **2011**, *22*, 397.
20. Itoh, T.; Nokami, T.; Kawatsura, K. *Chem. Record*, **2016**, *16*, 1676.
21. Itoh, T. *Heterocycles*, **2016**, *92*, 1373.
22. Faber, K. *Biotransformations in Organic Chemistry, A Textbook*, 6th Edition; Springer: Heidelberg, **2011**.
23. (a) Itoh, T.; Akasaki, E.; Kudo, K.; Shirakami, S. *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 262. (b) Itoh, T.; Ouchi, N.; Hayase, S.; Nishimura, Y. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 654. (c) Itoh, T.; Ouchi, N.; Nishimura, Y.; Hun, S-H.; Katada, N.; Niwa, M.; Onaka, M. *Green Chem.* **2003**, *5*, 494.
24. Itoh, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10567.
25. Itoh, T.; Nishimura, Y.; Kashiwagi, M.; Onaka, M., "Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects," ACS Symposium Series 856, Eds, R. D. Rogers and K. R. Seddon, Oxford University Press/ American Chemical Society: Washington DC, Chapter 21, pp. 251–261 (**2003**).
26. (a) Amyes, T. L.; Diver, S. T.; Richard, J. P.; Rivas, F. M.; Toth, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366. (b) Magill, A. M.; Cavell, K. J.; Yates, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717. (c) Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16474.
27. Itoh, T.; Akasaki, E.; Nishimura, Y. *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 154.
28. Itoh, T.; Nishimura, Y.; Ouchi, N.; Hayase, S. *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic*, **2003**, *26*, 41.
29. Itoh, T.; Han, S.; Matsushita, Y.; Hayase, S. *Green Chem.* **2004**, *6*, 437.
30. Itoh, T.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Han, S-H.; Wada, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Takai, S.;

Looking back

- Morimoto, M.; Hirose, Y. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9228.
31. (a) Han, S-H.; Hirakawa, T.; Fukuba, T.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Tetrahedron:Asym.* **2007**, *18*, 2484. (b) Taniguchi, T.; Fukuba, T.; Nakatsuka, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Uno, H.; Itoh, T. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3875. (c) Shimomura, K.; Harami, H.; Matsubara, Y.; Nokami, T.; Katada, N.; Itoh, T. *Catalysis Today*, **2015**, *255*, 41.
32. Abe, Y.; Hirakawa, T.; Nakajima, S.; Okano, N.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Hirose, Y.; Itoh, T. *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1954.
33. Yoshiyama, K.; Abe, Y.; Hayase, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Chem. Lett.* **2013**, 42,663.
34. Abe, Y.; Kude, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Tsunashima, K.; Itoh, T. *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic* **2008**, *51*, 81.
35. Abe, Y.; Yoshiyama, K.; Yagi, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T., *Green Chem.* **2010**, *12*, 1976.
36. Abe, Y.; Yagi, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Indust. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9952.
37. Matsubara, Y.; Kadotani, S.; Nishihara, T.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T. *Biotechnol. J.* **2015**, *10*, 1944.
38. Kadotani, S.; Inagaki, R.; Nishihara, T.; Nokami, T.; Itoh, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 8541.
39. Nishihara, T.; Shiomi, A.; Kadotani, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5250.
40. Kadotani, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 441.
41. Brady, L. *Nature* **1990**, *343*, 767.
42. Colton, I. J.; Sharmin, N. A.; Kazlauskas, R. J. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 212.
43. Kim, H. S.; Eom, D.; Koo, Y-M.; Yingling, Y. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22062.
44. Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974.
45. Tsukada, Y.; Iwamoto, K.; Furutani, H.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Matsumoto, K.; Monda, K.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1801.
46. Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada and H. Ohno, *Green Chem.*, **2008**, *10*, 44.
47. Fukumoto T.; Yoshizawa M.; Ohno H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2398.
48. Ohira, K.; Abe, Y.; Suzuki, K.; Mizuno, M.; Amano, Y.; Itoh, T. *ChemSusChem.* **2012**, *5*, 388.
49. Ohira, K.; Yoshida, K.; Hayase, S.; Itoh T. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 987.
50. Mizuno. M.; Kachi, S.; Togawa, E.; Hayashi, N.; Nozaki, K.; Itoh, T.; Amano, Y. *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 1491.
51. Hamada, Y.; Yoshida, Y.; Asai, A.; Hayase, S.; Nokami, T.; Izumi, S.; Itoh, T. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1863.
52. (a) Dong, Y.; Takeshita, T.; Miyafuji, H.; Nokami, T.; Itoh, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2018**, *91*, 398. (b) Fukaya, Y.; Asai, R-i.; Kadotani, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**,

Looking back

- 89, 879.
53. (a) Liu, Q-P.; Hou, X-D.; Li, N.; Zong, M-H, *Green Chem.* **2012**, *14*, 304. (b) Hou, X-D.; Smith, T. J.; Li, N.; Zong, M-H. *Biotechnol. Bioeng.* **2012**, *109*, 2484. (c) Hou, X-D.; Li, N.; Zong, M-H. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2013**, *1*, 519. (d) Hou, X-D.; Xu, J.; Li, N.; Zong, M-H. *Biotechnol Bioeng.* **2015**, *112*, 65.
 54. Tao, J.; Kishimoto, T.; Hamada, M.; Nakajima, N. *Holzforschung* **2016**, *70*(10), 911. (b) Tao, J.; Kishimoto, T.; Hamada, M.; Nakajima, N. *Holzforschung* **2017**, *71*(1), 21.
 55. Abe, M.; Kuroda, K.; Sato, D.; Kunimura, H.; Ohno, H. *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2015**, *17*, 32276.
 56. Kakuchi, R.; Yamaguchi, M.; Endo, T.; Shibata, Y.; Ninomiya, K.; Ikai, T.; Maeda, K.; Takahashi, K. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 72071.
 57. Takeshita, T.; Kitagawa, A.; Yokosu, F.; Matsumoto, R.; Nokami, T.; Itoh, T. *Australian J. Chem.* **2019**, *72*, 61.
 58. Review: (a) Waser, R.; Dittmann, R.; Staikov, C.; Szot, K. *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2632. (b) Nishi, Y. *Curr. Appl. Phys.* **2011**, *11*, e101.
 59. 原田晃典, 木下健太郎, 野上敏材, 伊藤敏幸, イオン液体研究会サーキュラー, **2016**, No.7, P1.
 60. Tsuruoka, T.; Terabe, K.; Hasegawa, T.; Valov, I.; Waser, R.; Aono, M. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 70.
 61. Harada, A.; Yamaoka, H.; Ogata, R.; Watanabe, K.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 6966.
 62. Harada, H. Yamaoka, H.; Watanabe, K.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T. *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1578.
 63. Harada, A.; Yamaoka, H.; Tojo, S.; Watanabe, K.; Sakaguchi, A.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Fukaya, Y.; Matsumoto, K.; Hagiwara, R.; Sakaguchi, H.; Nokami, T.; Itoh, T. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 7215.
 64. Kinoshita, K.; Sakaguchi, A.; Harada, A.; Yamaoka, H.; Kishida, S.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2017**, *56*, 04CE13.
 65. Yamaoka, H.; Yamashita, T.; Harada, A.; Sakaguchi, A.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Hayase, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 1832.
 66. (a) Nokami, T.; Sasaki, N.; Isoda, Y.; Itoh, T. *ChemElectroChem* **2016**, *3*, 2012. (b) Sasaki, N.; Nokami, T.; Itoh, T. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 683-
 67. Itoh, T.; Watanabe, N.; Inada, K.; Ishioka, A.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Minami, I.; Mori, S. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 64.
 68. Kanakubo, M.; Makino, T.; Taniguchi, T.; Nokami, T.; Itoh, T. *ACS Sustainable Chem. Eng.*

Looking back

- 2015**, 3, 525.
69. (a) Usui, H.; Yamamoto, Y.; Yoshiyama, K.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *J. Power Sources*, **2011**, 196, 3911. (b) Shimizu, M.; Usui, H.; Matsumoto, K.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161(12) A1765. (c) Shimizu, M.; Usui, H.; Yamane, K.; Sakata, T.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 83, 10132. (d) Yamaguchi, K.; Domi, Y.; Usui, H.; Shimizu, M.; Matsumoto, K.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *J. Power Sources*, **2017**, 338, 103. (e) Nokami, T.; Yamashita, T.; Komura, T.; Handa, N.; Shimizu, M.; Yamaguchi, K.; Domi, Y.; Usui, H.; Sakaguchi, H.; Itoh, T. *Faraday Discuss.*, **2018**, 206, 523. (f) Yamaguchi, K.; Domi, Y.; Usui, H.; Ueno, A.; Komura, T.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1416. (g) Yamaguchi, K.; Usui, H.; Domi, Y.; Nishida, H.; Komura, T.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H., *J. Electroanal. Chem.* **2019**, 845, 66.
70. Watanabe, H.; Komura, T.; Matsumoto, R.; Ito, K.; Nakayama, H.; Nokami, T.; Itoh, T. *Green Energy & Environment*, **2019**, 4, 139.

金属錯体の液化に挑む:イオン液体科学に基づく多彩な展開

神戸大学 大学院理学研究科 化学専攻
持田 智行

1. はじめに

私達は金属錯体をカチオンとする、ユニークな機能性イオン液体の開発を行っています。これらは従来型の液体では実現不可能な、多彩な機能を発現する物質群です¹⁻⁷⁾。代表的な金属錯体として知られるフェロセンのイオン液体化に成功してからほぼ 10 年が経ち⁸⁾、一連の研究をいくらか俯瞰できるようになってきました。執筆の機会を頂き、ここに私達の研究のコンセプトを紹介させていただきます。

イオン液体研究は、2007 年の神戸大学着任とともに開始しました。それ以前は固体の研究(フェロセンの塩の相転移や電子物性の研究)を 10 年ほど行っていました⁹⁾。本学着任の前年、分子性導体の文献を探していた時に、書籍「イオン性液体 ―開発の最前線と未来―」を目にしました。読んでみると、イオン液体が低融点になる理由、つまり電荷の非局在や運動自由度などの要因は、当時私達が使っていたフェロセンのカチオンでも十分条件を満たしていると思われました。同じ頃、我々の作った塩が可逆に融解することが偶然見つかりました。これらを契機として、フェロセンをはじめとする様々な金属錯体を、分子設計によって液化できれば、斬新な機能性液体群ができるだろうと着想しました。これらは金属錯体由来の性質(電子物性、化学反応性など)とイオン液体としての特性(不揮発性、分離、リサイクル性など)を兼備した、優れた機能性液体となるはずです(図1)。溶媒用途と電気化学用途に大別されるイオン液体研究に、新たな視点が拓けると考えました。

こうして研究室移転と同時に、金属錯体の液化研究を開始しました。しかし当初は研究がなかなかうまくいかず、とにかく試行錯誤の連続でした^{1,2)}。種々の金属錯体のイオン液体化が実現した後も、錯体の学会では「液体の研究に何の意味があるのか」などの批判がしばしばありました。本稿を通じて、液体研究の意義と面白さを、多くのイオン液体研究者と共有したいと思います。

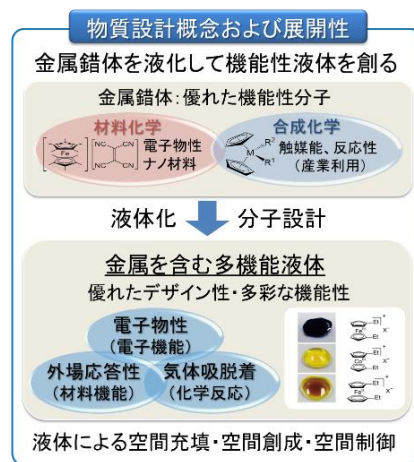


図1. 金属錯体のイオン液体化のコンセプト

2. 金属錯体系イオン液体の開発コンセプト

私達の機能性液体開発の方法論はシンプルです。たとえば磁性錯体を液化すれば磁性流体が、錯体触媒を液化すれば触媒能を持つ液体が生成します。手順としては、まず目的とする液体機能を立案し、それに適した金属錯体を本かデータベースで探します。この過程で逆に、液化す

ると面白そうな錯体が見つかることもたまにあります。そして実際に、選んだ錯体のカチオンに適切なアルキル基を導入し、フッ素系アニオンと組み合わせて、目的のイオン液体を合成します。カチオン性錯体を主に用いる理由は、たまたまフェロセンの塩が研究の発端であったことと、アニオン性錯体より機能や分子種が豊富なため、アニオン性錯体や中性錯体でも話は同じです。この方法論は強力で、次節で示すように、液体機能を合理的に設計できます。あとは好みの問題として、エレガントでない分子設計は極力避けるようにしています。

私達の研究の第一段階は、金属錯体のイオン液体化の分子設計を探ることが課題でした¹⁰⁾。分子設計指針が明らかになると、第二段階として、①物性と②化学反応性の両面に着目し、外場応答性を持つ多彩なイオン液体の開発を進めてきました(次節参照)。さらに第三段階として、③構造化(空間構築、固体形成)を進めてきました(次々節参照)。このような三軸展開は開始当初から描いていたことですが、考えるは易く行なうは難し、というところがあります。以降に具体例を挙げて、私達のアプローチの一端を紹介します。

3. 金属錯体系イオン液体の反応と物性

物性と反応に注目した展開として、磁場配向を起こすイオン液体、蒸気で色変化を起こすイオン液体、化学反応を起こすイオン液体、触媒能を持つイオン液体など、多彩な機能性液体を開発してきました⁴⁶⁾。ここでは典型例として、温度に応じて色が変わるイオン液体(サーモクロミックイオン液体)の設計について紹介します。

図2aは、スピנקロスオーバー鉄錯体をカチオンとするイオン液体です¹¹⁾。この種の鉄錯体が結晶状態でスピנקロスオーバー現象(鉄イオンの電子配置が低温で高スピンから低スピンの転換する現象)を起こすことはよく知られ、多数の研究があります。そこで、液体状態ではどうなるかに興味を持ちました。この液体も室温付近でなだらかなスピנקロスオーバーを起こし、同時に d-d 吸収が変化するため、高温で青紫、低温で緑色に変化しました。これは液体状態でスピנקロスオーバーを起こす珍しい物質です。

図2bは、低温で側鎖が配位して金属の電子状態が変わるため、高温で濃赤色、低温で薄赤色に変化するイオン液体です¹²⁾。色調は側鎖の長さによって変えることができ、これは平衡定数が変わるためです。これは以前に報告した、溶媒蒸気で変色するイオン液体の錯体骨格に、着脱可能な側鎖を導入したものです。側鎖の導入はリアットクラウンエーテルから着想し、適切な平衡定数を持つ錯体を、分子軌道計算に基づいて立案しました。

図2cは、ハーフメタロセン型鉄錯体をカチオンとするイオン液体です¹³⁾。ハーフメタロセンは種々の化学反応を起こしますが、このカチオン骨格は溶液中、低温で二量化することが報告されていたため、興味を持ちました。イオン液体化してみた結果、二量化平衡に由来する色変化(高温で紫色、低温で薄紫色)が認められました。この系でも置換基によって電子状態を制御でき、色調を変えることができます。

図2dは、ロジウムイソシアニド錯体をカチオンとするイオン液体です¹⁴⁾。ロジウムイソシアニド錯

Topics

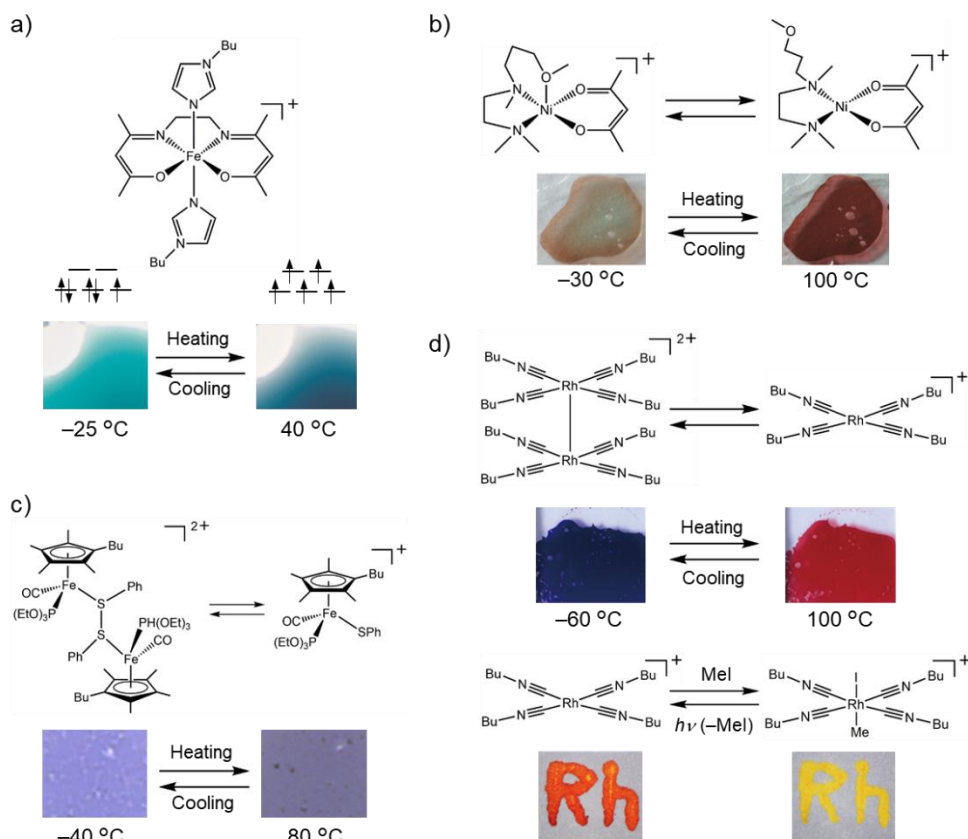


図2. 温度に応じて色が変わるイオン液体(サーモクロミックイオン液体)の例。対アニオン (TF_2N または FSA) は省略。

体の特異な反応性(多量体形成や酸化付加反応)については 70 年代に多くの研究があります。この錯体を液化してみると、高温で赤橙色、低温で青紫色に、鮮やかな色変化を示すイオン液体が得られました。これは低温でカチオンが二量化や三量化を起こすためです(図2d上側)。この液体は蛍光発光も示します。さらにこの液体は、興味ある化学反応性を示します。液体をヨウ化メチル蒸気にさらすと、付加反応を起こして黄色イオン液体に変わります。また紫外光で逆反応が起こせます(図2d下側)。これらの反応を用いると、サーモクロミズムの変色域を大幅に拡張できます。このイオン液体はヨウ素とも反応して、ヨウ素付加単核錯体、二核錯体、および三核錯体を生成します。このうち後二者はイオン液体です。このように、化学反応を組み合わせると多彩な物質転換が実現します。

以上、開発したサーモクロミック液体の設計を概観しましたが、単に温度で色変化する物質なら、液体に限らず多数あります。そのため私達の論文も、「色変化する物質は他にもある」「溶液と何が違うのか」などのコメントが付いて度々却下されてきました。しかし、私達が重要だと考えるのは単なる見かけの色変化ではなく、凝縮相でどんな状態転換が実現できるかという点です。例えば上記のサーモクロミズムは、いずれも熱平衡の移動に基づきますが、各々が全く異なる変色機構を持つことに留意ください。さらには、化学反応を利用した物性転換を実現してきました。こうした

Topics

様々な状態転換・物質転換機構を考案し、実現する上で、イオン液体は実に面白く、有用なプラットフォームになります。

4. 金属錯体系イオン液体を用いた空間構築・固体形成

私達は新たな展開として、イオン液体を用いた空間構築や固体形成も進めています。例えば、光で配位高分子に転換するイオン液体や、イオン液体を組み込んだ配位高分子を開発してきました⁹⁾。以下、これらの物質設計を紹介します。

図3a に示した2種類のイオン液体は、どちらも紫外光を当てると光反応を起こして、アモルファス配位高分子に転換します^{15,16)}。一番目のスキームで生成した固体は、熱で再び液体に戻る点が特徴です。二番目スキームで生成した固体は、多孔質構造を持つためガス吸脱着能を示します。配位高分子は普通、溶液反応で合成されますが、私達の開発した方法は、液体に光をあてて配位高分子をその場生成する画期的な合成法です。この反応は、サンドイッチ型 Ru 錯体が光で解離を起こす性質を利用したものです。カチオンまたはアニオンに配位性置換基(シアノ基)を入れておけば、光解離が起こった後に Ru イオン間が架橋されて配位高分子が生成すると予想し、これらの液体分子を設計しました。展開として、光反応性ポリイオン液体を用いた、柔らかい配位高分子の構築を進めています。

図3bはイオン液体を含む配位高分子の例です。これらの固体は加熱によって融解または分解融解 (incongruent melting) を示します¹⁸⁾。配位高分子はふつう融解しませんが、最近、融解を示す配位高分子がいくつか報告され、加工性や物性制御の観点から興味を持たれています¹⁹⁾。例えばオニウムカチオンの[Cu(SCN)]塩も、結晶状態ではアニオン間に配位結合があるため、低融点配位高分子とみなせます²⁰⁾。

少し面白いので、この配位高分子が得られた経緯を紹介します。私達は融ける配位高分子を実現するため、イオン液体を配位高分子に組み込む物質設計を考案し、多数の試みを進めていましたが、

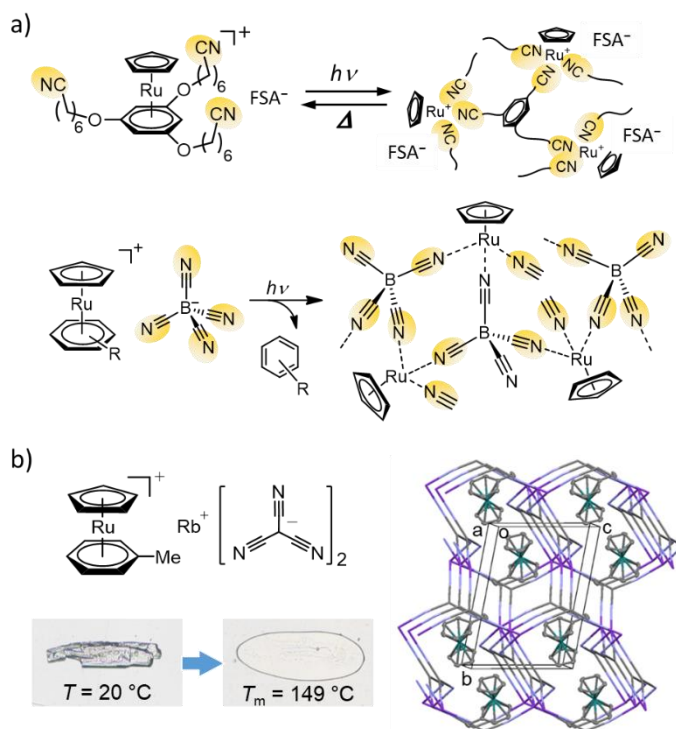


図3. (a)光でアモルファス配位高分子に転換するイオン液体の例。(b)イオン液体を組み込んだ配位高分子の例。構造式、融解挙動の写真、および結晶構造。

Topics

どれもうまくいっていませんでした。そのような状況下、配属直後の修士の学生に、サンドイッチ型錯体カチオンの $C(CN)_3$ 塩 ($[cation][C(CN)_3]$) を合成してもらいました。このイオン液体は $[cation]Cl$ と $K[C(CN)_3]$ から簡単に合成できます⁷⁾。ところが彼が単離したのは液体ではなく、なぜか結晶で、X線構造解析をしてみると、「イオン液体を組み込んだ配位高分子」が生成していることがわかりました。 $K[C(CN)_3]$ を過剰に用いたため、アニオン交換ではなく、複塩の形成 ($[cation]Cl + K[C(CN)_3] \rightarrow [cation][K\{C(CN)_3\}_2]$) が起こった次第です。あれほど試して出来なかったイオン液体含有配位高分子が、こうして偶然実現しました。これは当研究室では非常に珍しい、セレンディピティ的な事例です。ちなみにこの学生は極めて観察力に優れ、その後も様々な錯体を合成し、多くの論文をまとめて卒業しました。

このほか、固体との境界の研究として、サンドイッチ型錯体をカチオンとする塩のプラスチック相についても調べてきました^{7),7)}。図4はその構成分子の例です。サンドイッチ型錯体は球に近い分子形状を持つため、多くがプラスチック結晶を与えます。フェロセン系のカチオンを用いた場合には、常磁性プラスチック結晶が生成します。この系ではプラスチック相への転移温度が高いという問題がありますが、調べた結果、分子体積・形状と転移温度の間にいくらか相関が見いだされ、室温でプラスチック相を示す塩も見つかりました。この系では磁場による配向制御の実現を目指していますが、有望な結果はまだ得られていません。

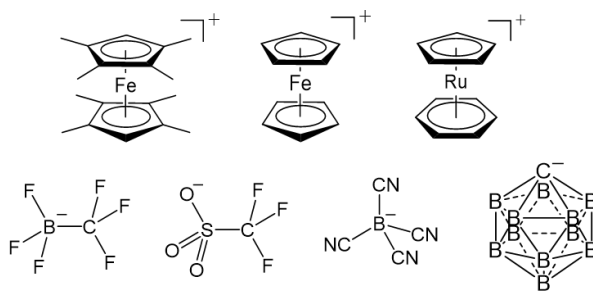


図4. イオン性プラスチック結晶を構成するカチオン・アニオンの例。

5. おわりに

以上、私達の物質開発の一端を紹介させて頂きましたが、じつは私自身の感覚としては、これらの研究の根底にある価値観は、むしろ現代美術と共通し、液体開発の過程も、デザイン論の実践に近いものです。学生と共に、アイデアを出し合いながら研究を進めています。

学術的な位置付けを考えてみると、本研究は、イオン液体研究においては物質群と概念の拡張に貢献し、錯体化学分野に新たに液体領域を開拓する意味があります。こうしたロードマップ等では予測されなかった領域の開拓に、個人的には理学的研究としての価値を大いに感じます。しかし同時に、どちらの分野でも亜流であって、論文も通りにくいという問題を常に経験してきました。実用研究でもないため予算も得にくく、意義も理解されにくいという問題もあります。残念ながら基礎研究が産業基盤を作るというリニアモデルは否定されていますし、物質科学研究もデータサイエンス的な応用志向が進むでしょう。しかし開拓的な基礎研究には、それ自身の価値に加え、関連分野に展開のヒントや契機をもたらす重要な役割があります。例えばイオン液体討論会の主題は分野横断的であり、発表は基礎・応用を問わず面白く、毎回大きな興味をそそられます。多

彩な研究者との交流や励ましは、研究の原動力にもなります。これらの場が基礎研究の振興に果たす役割は極めて大きいです。我が国でイオン液体研究を草創期から牽引されてきた先生方への敬意を記し、イオン液体研究会のさらなる発展と、イオン液体研究に関わる多くの若手研究者のますますの活躍を願い、本稿を締めくくります。

参考文献

- 1) 持田智行, 日本結晶学会誌, **58**, 2–6 (2016).
- 2) 持田智行, 熔融塩および高温化学, **52**, 29–34 (2009).
- 4) 持田智行, 工業材料, **62**, 62–63 (2014).
- 5) 持田智行, 「イオン液体研究最前線と社会実装」渡邊正義 編, シーエムシー出版, 第 II 編 第 4 章, 133–141 (2016).
- 6) 持田智行, 「光機能性有機・高分子材料における新たな息吹」市村國宏 監修, シーエムシー出版, 第 2 編第 6 章, 61–67 (2019).
- 7) 持田智行, ファインケミカル, **47(9)**, 14–18 (2018).
- 8) T. Inagaki, T. Mochida, *Chem. Lett.*, **39**, 572–573 (2010).
- 9) T. Mochida, K. Takazawa, M. Takahashi, M. Takeda, Y. Nishio, M. Sato, K. Kajita, H. Mori, M. M. Matsushita, T. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **74**, 2214–2216 (2005).
- 10) T. Inagaki, T. Mochida, M. Takahashi, C. Kanadani, T. Saito, D. Kuwahara, *Chem. Eur. J.*, **18**, 6795–6804 (2012).
- 11) M. Okuhata, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **49**, 7662–7664 (2013).
- 12) X. Lan, T. Mochida, Y. Funasako, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *Chem. Eur. J.*, **23**, 823–831 (2017).
- 13) T. Inagaki, T. Mochida, K. Takahashi, T. Sakurai, H. Ohta, *J. Mol. Liq.*, **269**, 882–885 (2018).
- 14) T. Tominaga, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, **24**, 6239–6247 (2018).
- 15) Y. Funasako, S. Mori, T. Mochida, *Chem. Commun.*, **52**, 6277–6279 (2016).
- 16) T. Ueda, T. Tominaga, T. Mochida, K. Takahashi, S. Kimura, *Chem. Eur. J.*, **24**, 9490–9493 (2018).
- 17) H. Kimata, T. Mochida, *Cryst. Growth Des.*, **18**, 7562–7569 (2018), および引用文献.
- 18) H. Kimata, T. Mochida, *Chem. Eur. J.*, **25**, 10111–10117 (2019).
- 19) T. D. Bennett, S. Horike, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 431–440 (2018).
- 20) E. T. Spielberg, E. Edengeiser, B. Mallick, M. Havenith, A. -V. Mudring, *Chem. Eur. J.*, **20**, 5338–5345 (2014).

2019 年度イオン液体研究会開催報告

慶應義塾大学
片山 靖

2019 年度のイオン液体研究会は、「イオン液体における電気化学の進展 (Progress in Electrochemistry of Ionic Liquids)」というテーマで、2019 年 7 月 5 日(金)に慶應義塾大学矢上キャンパス・創想館マルチメディアルームにおいて開催された。参加者数は講演者を含めて 122 名に登り、盛会となった。イオン液体はイオンのみから構成されていることからイオン伝導性を示すため、従来から電気化学分野における電解液として注目されてきたが、従来の水溶液や有機電解液に比べ粘度が高く、イオン伝導率が低いことから電池など実用的な用途への応用はあまり進んでいないのが現状である。本研究会では、電気化学分野においてイオン液体に関する研究を積極的に進めている第一線の研究者に講演をいただいた。最初の講演は、上智大学の藤田正博氏から「電解質材料としてのイオン液体の進化」(Evolution of Ionic Liquids as Electrolyte Materials)」と題して、ツイッターイオンを中心としたお話しをいただいた。産業総合研究所の都築誠二氏からは「グラファイト電極とイオン液体界面の液体構造 (Liquid Structure of Charged Graphene-ionic liquid Interface)」との題目で、第一原理計算に基づくイオン液体・グラファイト界面構造に関する研究成果について講演をいただいた。東京大学の山田裕貴氏には「高濃度電解液の開発と二次電池応用 (Concentrated Electrolytes for Rechargeable Batteries)」との題目で、近年注目されている高濃度電解液とその電池電解液への応用についてお話しいただいた。鳥取大学の坂口裕樹氏からは、「次世代リチウムイオン電池用ケイ素系負極の性能を引き出すイオン液体 (Applicability of Ionic Liquid Electrolyte to Silicon Negative-Electrode for Lithium-Ion Battery)」とのタイトルで、イオン液体を電解液に用いた場合のガスデポジション法で作製されたシリコン負極反応に関する講演をいただいた。そして、関西大学の石川正司氏からは、「FSI イオン液体電解液の特異な LIB 性能と分極界面構造 (Unique LIB Performance and Polarized Interfacial Structure of FSI Ionic Liquid Electrolytes)」という題目で、FSI をアニオンとするイオン液体電解液中での電極・電解液界面の特徴と、その宇宙用電池への応用についてお話しいただいた。最後に、ドイツ・イルメナウ工科大学のアンドレアス・ブント氏から、「Electrodeposition Processes in Ionic Liquids Studied by In-situ Microgravimetry」というタイトルで、イオン液体中における金属析出反応の電気化学水晶振動子マイクロバランスを用いた解析についてご講演いただいた。なお、ブント氏は当初本研究会に出席していただく予定であったが、急遽来日できなくなったため、研究会当日はスカイプを使ったインターネット中継によって講演していただいた。それぞれの講演では活発に質疑応答がなされ、この分野におけるイオン液体に対する関心と期待の大きさが実感された。研究会後には、京都大学の萩原理加代表世話人からの挨拶に続いてイオン

Meeting

液体研究会総会が開催された。その後、会場を日吉キャンパスの来往舎・ファカルティラウンジに移し、懇親会が開催された。懇親会には招待者を含め、参加者のおよそ半数におよぶ 53 名が参加し、萩原世話人代表の挨拶をいただいた(写真 1 および 2)。懇親会は盛況のうちに進み、最後に 2020 年度の次回イオン液体研究会の世話人である新潟大学の梅林泰宏氏からの挨拶で締めくり、記念の集合写真を撮ってお開きとなった(写真 3)。

今回の研究会を振り返って、改めて電気化学分野、とりわけ電池分野におけるイオン液体に対する関心の高さを再認識した。リチウム塩濃度を極めて高くした「高濃度電解液」はイオン液体とはいえないが、イオン濃度が高く、遊離した溶媒分子がほとんど存在しないという点では共通点が多いといえよう。リチウムの溶媒和イオンをカチオンとする溶媒和イオン液体も含めて、これらの濃厚な電解液中の電気化学反応は、電気化学分野のみならず、物理化学、界面化学、計算科学などの幅広い学問分野においてその重要性が増していくと思われる。また、今回の研究会では図らずもスカイプを利用した講演を実施することになった。多少音声の品質に問題があったものの、その場にいる場合とそれほど変わらずに講演をしていただけたことがわかった。質疑応答では、タイムラグによってやりとりしにくい面もあったが、概ね問題なかった。日本と講演者のいる現地の時間に問題がなければ、インターネットを利用して、海外の研究者を日本に呼ぶことなく講演していただくことも可能であると感じられた。

最後に、本研究会は私を世話人として、芹澤信幸助教、研究室の学生、そしてイオン液体研究会事務局の協力を得て実施することができた。ご講演いただいた 6 名の講師の皆様と、これらの関係各位に心より感謝申し上げます。



写真 1 懇親会で挨拶する萩原理加世話人代表。

Meeting



写真2 懇親会の様子。



写真3 懇親会での集合写真。

Report

The 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) 参加・受賞報告

横浜国立大学院理工学府化学・生命系理工学専攻
渡邊・獨古・上野研究室 修士課程1年 水野 遙月

2019年5月13日～17日の間、中国の北京にて開催された The 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) に参加しました。開催地の北京は中国の首都です。北京を訪れた5月は、気温が30度程で日本と比べて比較的高めではありましたが、湿度が低く過ごしやすい気候でした。学会会場のホテルは地下鉄の駅から近く、頤和園、円明園、北京動物園へのアクセスがしやすい場所にありました。私にとっては、今回が初めての海外であり、初めての国際学会でもあったので、周りで常に異国語が話されていることや、日本では考えられないような大規模の建物など、行くところ全てが新鮮で感動し続けていました。



故宮を訪れた時の様子

今回参加した学会は「Ionic liquid for Green World!」というメインテーマのもと開催されました。COIL は、イオン液体の分野で最大で最も影響力のある国際学会です。2005年から隔年で開催され続け、今回が8度目の開催でした。中国の学会のため多くが中国からの参加者でしたが、ヨーロッパやアメリカなどからの参加者も多数いました。全体の参加者は1000人を超え、Plenary Lecture 20件、Keynote Lecture 18件、Parallel Oral Session 170件以上、Poster session 227件もの大規模の学会でした。8回目となる今回は、イオン液体に関する様々なトピックをカバーしていました。Parallel Oral Session では7つの分野に別れて発表があり、イオン液体の物性からイオン液体を用いた機能性材料、バイオ分野への応用など幅広い分野での発表が行われていました。中でも、CO₂分離に関する発表が多いように感じました。CO₂分離に関する発表は、日本では考えられないようなプラントを用いた実験などの発表があり、国際学会ならではの規模の大きさに驚きました。



本研究室学生および卒業生が一同に会して記念写真

本学会では、私はポスター発表で、イオンゲルのマイクロな構造とその物性に関する発表を行い

Report

ました。イオンゲルはイオン液体と高分子から成る材料です。また、この材料においてイオン液体と両親媒性の高分子を複合化させることで生じる、マイクロな領域での分離をマイクロ相分離と呼びます。そのマイクロ相分離構造の中でも特に **gyroid** 構造は、非相溶セグメントと相溶セグメントの両方が長距離的に連続しており、機械的にもイオン伝導率的にも優れていることが予想されます。本研究では、**Atomic Force Microscope (AFM)**を用いてマイクロ相分離構造の直接観察を行い、マイクロ相分離構造の物性に与える影響を調査しました。特に **gyroid** 構造において、機械強度・イオン伝導率が優れていることを報告しました。

ポスターセッションは二時間にわたって行われましたが、国籍問わず様々な方が聞きに来てくださり、あっという間に時間は過ぎました。セッション中には、私が今まで考えたことのない質問なども頂き、これからの研究に活かしていきたいと思いました。私は自分の英語力に自信がなく、中国に着いてからも不安で毎日練習していました。セッション中には、自分の伝えたいことを拙い英語で一生懸命伝えようとすると、聞きにくかった方々は必死に理解しようとして下さり、自分の研究に自信を持って、伝えようとする心意気が大事だということを再認識しました。英語に関しては、今まであまり積極的に勉強することはありませんでしたが、様々な方と意見を交換したいと思うようになったことで、自分の考え方は大きく変わったと思います。

受賞の連絡はメールで頂き、最初見た時には信じられず、まず間違えていないかと何度も名前を確認しました。本当に受賞したことを確認すると、「嬉しい」という言葉では言い表されないほど喜びを感じました。それと同時に、この賞を頂けたということを誇りに、これに見合う人になれるようにもっと頑張ると自分に



Suojiang Zhang 先生から賞状を頂いている様子

誓いました。閉会式では、先ほどまで偉大な先生方が講演されていた、大きなステージで、代表である **Suojiang Zhang** 先生から賞状を頂き、夢のような時間でした。

今回、このような場で発表出来たことにとっても感謝しております。本学会を通して、私は初めての、たくさんの体験をしました。このような経験は、研究の場のみならずこれからの生活において大きな糧となると思います。今回の学会を通して学んだことは、自身の成長につなげていきたいと思ひます。

Report

COIL-8 国際会議参加・受賞報告 – Alone in China? -

上智大学大学院 グリーンサイエンス・エンジニアリング領域
藤田研究室 博士課程1年 ザイラ・エリザベス

昨年 9 月、上智大学大学院の博士後期課程に入学しました。入学直後、指導教員である藤田先生に、「You have to join COIL-8 next year!」と言われました。私の出身国であるドイツでは、学生の学会発表は、ほとんどの場合 D2 以上であり、文化の違いを感じましたが、挑戦することが大事と思いアブストラクトを提出しました。5 月の近づいたある日、藤田先生から「Sorry, I cannot join COIL-8. You have to go alone.」と言われ、初めての学会発表を一人でこなすだけでなく、全く知らない中国に行かなければならないということに悩みました。不安な気持ちのまま、5 月 14 日から 17 日まで北京で開催された第 8 回 International Congress on Ionic Liquids (COIL-8)に参加しました。イオン液体の分野で最も影響力のあるこの国際会議は、2005 年にオーストリアの Salzburg (翻訳“塩の城”) で第 1 回が開催され、それ以降 2 年ごとに開催されています (COIL-7 は諸事情により開催自体がキャンセルされました)。今回は Ionic Liquids for Green World がメインテーマとして据えられ、Plenary Lecture (20 件)、Keynote Lecture (18 件)、Invited & Oral Lectures (7 つのセッションに別れていて、数えきれない)、ポスター発表 (227 件) が行われました。

まず、タイトルの質問に答えると、運が良く、全く一人ぼっちではありませんでした。金沢大学の黒田先生と黒田研究室の角川さん(M2)と、3 人で北京に向かいました。事情により、夜中の 2 時頃にホテルに無事に到着しました。寝不足で、朝ご飯の代わりにコーヒーを飲みながら、緊張の初日がスタートしました。色々な口頭発表を聞くことができ、印象的な発表が多かったです。



Report

夜には Reception が行なわれ、勇気を出して、一人で他の研究者に話しかけるよう努力しました。大文字で「JAPAN」と書いてあるネームカードをゆっくり上げて、小さい声で「Hi」と言って話しかけました。必ず驚かれて、何度も「Are you really from Japan?!」と聞かれました。そういう風にして、沢山の優し

い先生と学生と、イオン液体の研究についてお話ができ、とても有意義でした。特に、Prof. Douglas MacFarlane と Prof. Robin Rogers とは意外と深い話をする事ができ、非常に良い経験になりました。印象に残っているのは、「I am just a PhD student」という発言に対する、「No, you're not JUST a Ph.D. student, you're our future!」という MacFarlane 先生の言葉でした。

巨大な Beijing Friendship Hotel が COIL-8 の会場でした。ホテル内は研究者だらけで、毎晩のように飲み誘われ、ホテル内の TGI Fridays で飲みました。Rogers 先生、渡邊先生、広栄化学工業株式会社の方々とお話でき、光栄に思いました。ホテル外に出る必要はありませんでしたが、せっかく初めての中国、初めての北京を訪れているので、観光もしました。Temple of Heaven と万里の長城に行きました。観光では、北京の激しいタクシードライバーに驚きました。英語が全く通じず、中国語で何かを叫ぶような話し方でした。それが普通の話し方か、本当に怒っていたのか、色々な人と話しましたが、まだ謎なままです。

COIL-8 の最終日になり、Closing Ceremony の時にポスター賞のアナウンスがありました。ホテルルームでは、インターネットが繋がらなかったため、受賞したかどうか、全くわかりませんでした。その前のレクチャーでは、スタッフたちが焦って、スマホを見ながら会場を回っていました。スタッフの 1 人に急に声をかけられました。「Are you Olga XY?」と聞かれ、「No, I'm not Olga.」と答えました。「You are really not Olga XY??」と、もう一度聞かれ、名前を確認できるようにスマホのスクリーンを見せてくれました。「I'm really not Olga, but my name is actually also on that list.」と伝えましたが、最初は信じてもらえませんでした。幸運に恵まれて、日独の学生としてポスター賞を受賞することができました。私はドイツのロストック大学の出身で、大学の先輩である Viviane Overbeck (Vivi さん) も受賞されました。また、渡邊研究室の水野遥月さんもポスター賞を受賞されました。今回は日本とドイツの勝負では引き分けでした。(受賞された皆様おめでとうございます！)

今回の学会は、残念ながら指導教員がおらず一人での参加となったことで、自立しなければならず、そのお陰で成長できたと感じています。また、他の参加者から学ぶことも多く、非常に有意義な学会参加となりました。この場を借りて御礼申し上げます。ありがとうございました！



Vivi さん、holy COIL stone

万里の長城

Laboratory

研究室紹介 ～東京工業大学 大内研究室～

東京工業大学物質理工学院材料系 大内研究室

【はじめに】

東京工業大学・大内研究室は 2013 年 6 月に開設されました。「ひつまぶし」、「手羽先」、「小倉トースト」、「台湾ラーメン」の世界(名古屋大学理学部化学科)から、セレブの街・田園調布/上野毛とオシャレな街・自由が丘、実は日本の産業の屋台骨を支える中小工業地帯・大田区に三方を囲まれた理工系オタク大学への出戻りです。あっという間の 6 年間。この小文では大内研究室の有ること無い事をサラッと紹介します。暫しの間お付き合い下さい。

先ず、Fig. 1 から。東工大・大岡山キャンパス唯一の名所。引っ越しの打ち合わせに訪れた 20 年ぶりのキャンパスは将に花見のシーズン真っ盛りでした。地域の方々のために解放されたキャンパスは黒山の人だかり。仮設トイレまで設置され、ここかしこでお弁当を広げて花見を楽しむ家族連れで大賑わい。昔は部活・サークルの酒瓶ゴロゴロだったのですが、今は缶ビールをコソッと飲むお父さん位？これも時代なのでしょうね。



Fig.1 6年前、赴任当時の桜@東工大本館前

【大内研の諸々:概要】

さて、現在の大内研究室の陣容です。学生は博士後期課程 1 名、修士課程 4 名、学部 4 年生 1 名の 6 名に、企業からの研究生 1 名を加えた 7 名になります。この内、女子学生は 2 名、これに秘書の高梨さん、助教の岩橋さんと私を加えて総勢 9 名の小さい所帯です。研究室スペースは名古屋時代に比べると約半分以下になりましたが、実は東工大・大岡山キャンパスでは標準の面積。やはりココは全てにおいて狭いですね。引っ越しの際、スペースの関係で AFM と超高真空 STM、その他諸々の実験装置に別れを告げねばなりませんでした。それでもピコ秒 SFG システム 2 台(Fig.2a)、フェムト秒 SFG システム 1 台、UPS/高分解能 XPS システム(Fig.2b)を移設して、主にイオン液体を中心とする表面・界面の物性計測に従事しています。助教の岩橋さ

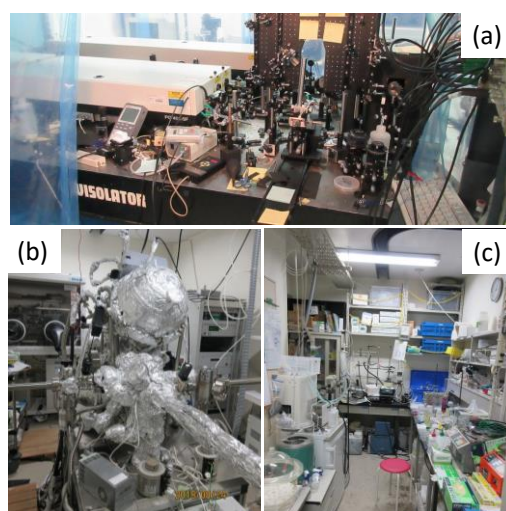


Fig. 2 大内研・実験室の一コマ

Laboratory

んの指導宜しきを得て、大内研では皆さん「イオン液体を自分で合成して、自分で測定する」事がポリシーになっています。(狭いエリアで合成させて申し訳ない、、、(Fig.2c).)理学部から工学部に異動しましたので、工学に関係するプロジェクトにも手を出しています。

【大内研の諸々：ルーティン 1】

大内研での日常のルーティンを紹介しましょう。まず、1 週間のルーティンですが、月曜日の朝イチ(8:30)から昼までグループミーティングを行っています。その週の予定、連絡、皆で相談した方が良い事などを取り上げて、これに大体30分位かけます。その後、その日の「お題」になっているゼミをやって、2 時間位あーでもない、こーでもない議論、その後、居室・実験室の掃除をして皆で昼食となります。月曜ランチの大内研御用達は「四川屋台」(中華:手頃な価格で量多く、良い味)、「味庵」(中華:刀削麺おススメ)、魚河岸(鮨:ランチおすすすめ)、双葉屋(そば、定食)、佐竹(広島風お好み焼き)、らく(定食、もつ鍋) etc を適当に廻しています。気が向くとたまにタイ料理屋、インドカレー屋に出向きますが、店の名前を覚えられない程度にしか行きません。

その日のゼミの「お題」には色々なパターンがあります。1) 月始めの文献速報会:これはおそらく何処の研究室でも定番中の定番かと思いますが、学生諸氏にジャーナルを割り当てて、当該月の論文の中から研究室のプロジェクトに関係のありそうな論文をピックアップしてアブストラクトの紹介をするもの、2) 論文紹介:自分の担当ジャーナルからその数か月の間に良いと思われるものを詳しく紹介、3) 学会参加の報告、等を適当に割り振っています。また、これ以外に助教の岩橋さんが企画している輪読会が週一で入ります。今年は”Quantum Chemistry” (T. Veszpremi, M. Feher)をやっており、レベルとしては学部高学年から大学院初等のネタ。学生諸氏全員がついてこれるよう工夫しています。工学系のカリキュラムは基礎科目を体系的に教える事が少ないため、そういった部分を補うことを目的としています。、、、さて？。

月曜日のグループミーティングで学生諸氏と私とのディスカッション日を割り当てます。木曜日か金曜日の午後、1 週間の実験の進捗状況やデータ解析の結果などをネタにしてディスカッションをすると大体一人 1 時間~2 時間位は掛かりますが、学生諸氏にはそれなりにペースメーカーになっているようです。移動書庫に大判のマグネットシートを貼った手製のボードで、ディスカッションの内容を書き込みながら進めます (Fig.3)。写真を撮って互いに共有しておくのと to do list にもなります。私の方が前回のディスカッションの内容を覚えていない事が多く、この類の記録には大変助かっています。ただこれには賛否両論があって、(百も承知の)有難いご指摘を友人から頂戴したこともあるのですが、紆余曲折の末、このやり方に落ち着きました。この他、XPS と IV-SFG のマシンタイムもグループミーティングで割り当てます。

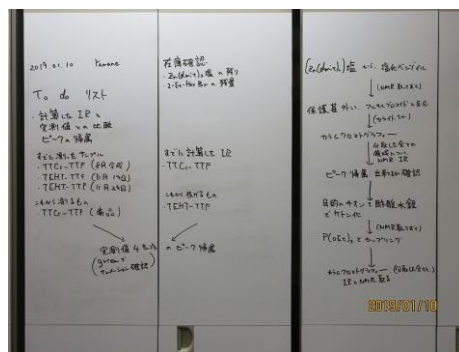


Fig.3 ある日のディスカッションの記録

Laboratory

大内研には厳格なコアタイムはありません。この辺りは分野によっても大分違うでしょうし、大内研のそれが平均的かどうか分かりませんが、私の 4 人の師匠(福田敦夫先生(反強誘電性液晶)、竹添秀男先生(バナナ型液晶)、Y. R. Shen 先生(IV-SFG 法の創始者)、故関一彦先生(有機機能性分子の光電子分光))はいずれも日々の事を仰らない先生でしたので、自然、私もその流れで動いているように思います(学生諸氏からは異見が出るかも?)。一応、年度当初のミーティングで「朝 10 時には来てね」とアナウンスしますが、それ以降、あまり細かい事は言いません。皆さん、各自が各自のペースで作業している様です。夜型の学生もいれば、粛々とコンスタントに作業する学生も居てこの辺りは学生諸氏の個性に依るのでしょう。全体としては甘い方かなと思っています。まあ、自分にコアタイムが設定されるのを避けたいのが本音かもしれませんが、、、。

【大内研の諸々:ルーティン 2】

年間スケジュールは、諸々のイベント・季節の宴会等、大体どこも一緒かと思いますが、研究室旅行を秋にやるのは珍しいのではないのでしょうか。夏は学生各自の予定があり、9 月は学会シーズン、11 月はイオン液体討論会ですので、勢い 10 月前後に企画することが多くなりました。紅葉を外せばオフシーズンなので宿も比較的安く手配できます。経済原則も重要なポイントです。学生が確定していなかった赴任直後以外の 5 年間、それぞれ石和温泉(山梨)、湯河原温泉(神奈川)、老神温泉(群馬)、箱根温泉(神奈川)、日光(栃木)に 1 泊 2 日で出向きました。一応「ゼミ旅行」と銘打っていますので、1 日目に必ずゼミをやりませす(Fig.4)。ゼミの会場探しは幹事さんの腕の見せ所。1 日目の朝大学を出発、目的地もしくは目的地周辺でご当地の名物料理を昼食に仕立てた後、公民館などの安価な会議室を借用して結構真面目にゼミをします。お題はその年で異なりますが、石和温泉(Fig.4)の折は結構ベーシック好きの学生が多かったので量子力学(砂川重信)が勝手に(!)決まり、怒涛の勢いで読み進めました。昨年は日光方面に出かけましたが、宿泊場所は何と廃校になった小学校！改装して地域交流に活用されている施設(Fig.5)で、昼食後ゼミ、そのまま校舎内の 2 段ベッドで宿泊という貴重な体験をしました。小学校の周辺は推して知るべしの寂しさで、真っ暗闇の中でのバーベキューは普通のキャンプ場では味わえない本モノ感満載でした。ゼミにしろ宿泊場所にしろ、少人数グループならではのディープな研究室旅行、歴代の幹事諸氏の飽くなき探究心には心からの謝意を表したいと思います。(ありがとー！)



Fig. 4 ゼミ合宿でのゼミ風景(石和温泉)



Fig. 5 星ふる学校「くまの木」(日光)

Laboratory

【大内研の諸々：プロジェクト】

大内研究室では「構造と電子構造」の両面から「イオン液体」の特異な物性に迫っています。このキーワードは元々、名古屋大学理学部化学科時代に大変お世話になりました故関一彦教授のキャッチフレーズで、私が創始したものではありません。当時、イオン液体研究会の設立にご尽力された浜口宏夫先生(東大名誉教授)経由でイオン液体を入手し、名大グループ内で何をやるかという話になって、故関一彦先生、石井久夫先生(現・千葉大教授)と私の三人であーでもないこーでもないと議論を重ねました。UHV 環境で電子状態計測が可能な(有機の)「液体」は業界では驚き以外の何物でも有りませんでした。議論の中で「構造形成性」が「電子構造」に関与する道筋を強く意識していたことは事実です。私自身、長く「液晶」の物理化学に携わってきた経緯があり、配向性を有する流体(中間相)とイオン液体の「構造形成性」には共通点があったこと。それから「IV-SFG」を立ち上げていましたので、表面・界面の計測にも馴染みがあった事が「イオン液体」に入る強い動機となりました。ただ、私自身「電気化学」には全くの門外でしたので、北大・大沢研究室で学位を取得した周尉博士(現・上海大学化学科准教授)にポスドクとして来ていただき、IV-SFG のセットアップに電気化学を組み込んでもらいました。現在の大内研の電気化学には周尉博士の貢献大なるものがあり、現在は助教の岩橋さんに脈々と引き継がれています。また、少し細かい話になりますが、参照電極を作成するにあたり片山靖先生(慶應義塾大学)に丁寧なご指導を頂戴しました。これも(後になって)イオン液体の IV-SFG に大変重要な技術であったことが分かり、グループのメンバー共々大感謝の日々であります。

大内研でのプロジェクトの概略を紹介しますと、i) イオン液体の気/液界面(所謂普通の表面)、液/液界面(イオン液体と分子液体の界面)、液/固界面(イオン液体と電極の界面)の IV-SFG 分光、ii) イオン液体の電子状態計測(UPS, XPS, SXES)、iii) 高分子へのイオン液体添加効果、iv) 新規イオン液体の開発の4本のプロジェクトが走っています。i) はピコ秒レーザーをii)およびiii)は超高真空システムを使いますが、それぞれ対応すべき学術と技量が異なるので、学生諸氏はそれなりに苦労しているかもしれません。ただ、M1 も中盤を過ぎると、実験装置の扱いには問題無く対応出来るようになります。もう少し進んで自分でセットアップを組み込めるようになることを期待していますよ。iv) については合成専門の研究室で無いにも拘らず学生とのテーマ決めの面談の折に“アイデア”と“ノリ”で始めたプロジェクトで、我々に関連分野の経験が乏しく、手探りの一進一退が続きました。漸く明かりが見え始めた所ですがいつ皆様の前で発表できるようになるか、現在、綱渡り状態(?)が続いています。

イオン液体には構造形成性がありますが、これはイオン液体内部にも極性・非極性ドメイン間の(揺らぎを伴う)境界条件があること意味します(この辺りの表

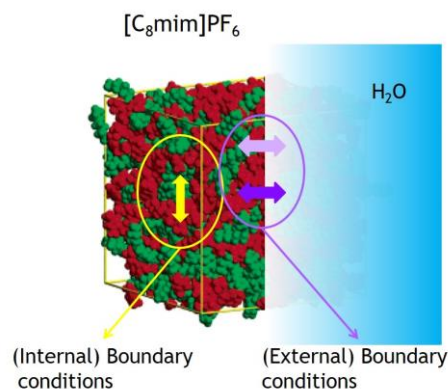


Fig. 6 イオン液体の境界条件

Laboratory

現は微妙ですが、)。イオン液体の表面・界面現象を研究する面白さは、内部に境界条件を有する系が外界の境界条件に接した時に系全体がどのように(物理化学的変数が)フラストレートしうるかを明らかにするところに有ります(Fig.6)。特に液/液界面では興味深い事例が数多く観測されます。疎水性イオン液体が極性溶媒に接すると、極性ドメインが(極性ドメインを壊して)極性溶媒と接した方が安定か、極性ドメインを壊さずに極性溶媒を共有しない方が安定かは、イオン液体内部での極性・非極性ドメイン間の相互作用に依存するでしょう。アルキル鎖長を変えて非極性ドメインの安定性を変化させると、その結果としてイオン液体/極性溶媒間の界面構造が大きく変わる事が分かりました。

一方の電子構造はどうなっているのでしょうか。

構造形成性が電子構造にどの程度反映されているかは興味深いところです。詳細は省略しますが、イオン液体のUPS測定から価電子帯スペクトルを求め、アニオン、カチオンの安定化エネルギーの平均値を計算すると所謂、マーデルングエネルギーを求めることが出来ます。マーデルングエネルギーはボルン・ハーバーサイクルから求めることが出来ますが、ここでは実測値をイオン液体のアニオン・カチオンのイオン半径比から結晶系を推定して計算したマーデルングエネルギー値と比較してみました(Fig.7)。興味深い事にハロゲン系アニオンを有するイオン液体の実測値は計算結果と驚くほど一致しています(図中、対角線の帯)。これは、イオン液体は熱力学的には液相ですが、電子状態の観点からは対応する結晶と非常に似ていることを示唆します。一方でこの傾向に乗らない有機アニオン系イオン液体も知られています。今後はイオン液体の構造形成性と電子状態の関係を理論計算の助けも借りながら追求したいと考えています。尚、この仕事を進めてくれた野本さん(現・旭化成)がイオン液体討論会のポスター発表で、Chem.Comm.賞(M1 在籍時)と最優秀ポスター賞(M2 在籍時)を2年連続で受賞しています。(おめでとー！流石に続けて受賞するとは思わなかったよ。)

【おわりに】

大岡山キャンパス周辺には誇るべき「食文化」が無いのが寂しい限りですが、以前に比べて格段にラーメン屋が増えています。かつて私が最員にしていた定食屋が2軒、ナントカ系のラーメン屋に変身していました。キャラ立ちした名古屋の喫茶店「マウンテン」(知る人ぞ知る)のような店が無いのも残念に思います。「ハズレタ」文化は時代と共に消えゆくのみなのでしょう、隣接する自由

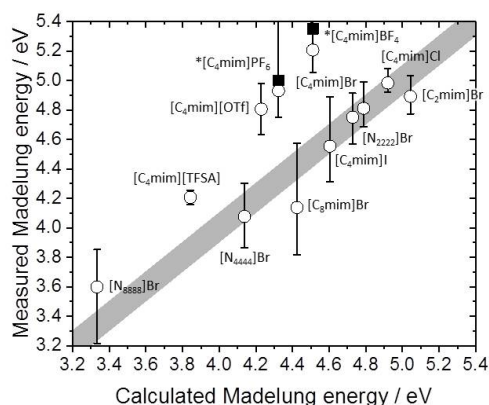


Fig. 7 マーデルングエネルギー(実測と計算の比較)

Laboratory

が丘にはエレガントで洒落た店が沢山あるのですが、目の前のコーヒーが無くなったら急に居心地が悪くなります。コーヒーに意味も無く添えられたお菓子(ピーナッツが多し)を摘みながら、ずっと坐っていた喫茶店を懐かしく思い出します。東京は便利で楽なのですが、何もかもが同質で、上を見ても下を見ても、皆同じところを目指しているように思えます。時々、名古屋の不便さと、他と違う事の「味わい」が恋しくなります。

イオン液体が他と違うなら、他の液体では出来ない事をやらないと面白くないな、というのが大内研究室の隠れた(個人的な、、、)モットーです。

最後になりましたが、助教の岩橋さん、秘書の高梨さんをはじめ現大内研究室の学生諸氏、卒業生、幾多の共同研究に快く応じて下さった諸先生方に記して謝意を表します。

教授 大内 幸雄

Announcement

イオン液体研究会関連行事のご案内

イオン液体研究会主催会議

■第10回イオン液体討論会■

日時: 令和元(2019)年11月21日(木)、22日(金)

場所: 大阪大学会館(大阪大学豊中キャンパス内) (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-13)

[アクセス](#)

口頭発表: 講堂(2階)

ポスター発表: アセンブリーホール(1階)

懇親会会場: 同キャンパス内豊中福利会館

テーマ: イオン液体に関するすべての研究分野

招待講演: 伊藤靖彦先生(アイ'エムセップ(株)、京都大学名誉教授)

垣内 隆先生(pH計測科学ラボラトリー、京都大学名誉教授)

第4回イオン液体研究会若手の会

日時: 令和元(2019)年11月20日(水)

場所: 国立研究開発法人産業技術総合研究所 関西センター

■令和2(2020)年度イオン液体研究会■

新潟大学

会場: 東京工業大学キャンパスイノベーションセンター (予定)

(東京都港区芝浦3-3-6; JR 田町駅芝浦口から右方向の階段をおりてすぐ)

■第11回イオン液体討論会■

学習院大学・東京工業大学

会場、日程は未定

関連国際会議

■236th ECS Meeting■

October 13-17, 2019 Atlanta, GA

URL: <https://www.electrochem.org/236>

Editorial Note

■編集後記

今号よりサーキュラー編集委員を拝命致しました東京工業大学の岩橋崇と申します。私にとって編集委員としての活動は本誌が初めてのため、まだまだ至らない点があるかと存じますが、先輩編集委員であられる京都大学の松本先生、金沢大学の黒田先生にご助力頂きつつ、少しでもイオン液体の研究の世界を盛り立てられるよう微力ながら尽力させて頂く所存でございます。

さて、この度で13号を迎えたサーキュラーはページ数39と盛りだくさんとなっております、最初の2稿には通常のコンテンツとは別と致しまして、イオン液体研究会の新たな代表世話人として研究会の将来を導いて頂きます京都大学の萩原先生にご着任のご挨拶を、前年度末に鳥取大学の教授職をご退任されました伊藤先生にはこれまでの研究生生活を振り返っての特別記事をご寄稿頂きました。伊藤先生の記事は16ページにもわたる大変な力作となっております、イオン液体の反応溶媒としての用途から最先端半導体デバイスの素子材料への展開まで多岐にわたるイオン液体材料の発展の歴史を非常に分かりやすくまとめて頂きました。加えて、TOPICと致しまして神戸大学の持田先生には金属錯体を利用した機能性イオン液体材料の研究開発についての貴重な解説記事をご執筆頂き、伊藤先生の記事と併せて特にこれからイオン液体の材料開発を志す若手研究者、学生の方々にとっては必読とも言える内容となっております。

続いて、今年度上半期は慶應義塾大学・矢上キャンパスにて電気化学を主なテーマとしたイオン液体研究会が、中国・北京にてグリーンケミストリーを主なテーマとしたThe 8th International Congress on Ionic Liquid (COIL-8)が開催されました。そこで、イオン液体研究会の開催報告を世話人であられる慶應義塾大学の片山先生にご執筆頂きました。また、大変喜ばしいことにCOIL-8では横浜国立大学・渡邊・獨古・上野研究室の水野遥月さん、上智大学・藤田研究室のザイラ・エリザベスさんが栄えあるポスター賞を受賞されましたので、これを記念致しまして学会参加報告と併せて受賞報告の記事をご執筆頂きました。イオン液体の世界で最も歴史ある国際学会であるCOIL-8のポスター賞受賞者にイオン液体研究会に所属される学生から二名も選出されたことは誠に素晴らしいことだと感じており、日本のイオン液体研究の将来は明るいと確信しております。最後に研究室紹介では私の所属する東京工業大学の片山研究室について、片山先生ご本人に筆を執って頂きました。我々の日常をユーモラスに紹介頂きました記事を所属する私が編集委員の立場として拝読するというシチュエーションには少々小恥ずかしい感覚もございましたが、本記事を通じて少しでも当研究室の雰囲気を感じて頂けたら幸いです。結びと致しまして、この度お忙しいところ貴重な記事をご寄稿頂きました皆さま方には深く感謝申し上げます。誠にありがとうございました。

Editorial Note

■編集委員

松本 一彦（京都大学大学院エネルギー科学研究科・准教授）

黒田 浩介（金沢大学理工研究域・助教）

岩橋 崇（東京工業大学物質理工学院・助教）

■事務局からのお知らせ

会員の皆様で本サーキュラーに掲載されたい記事がございましたら、お知らせください。

ご連絡先：ionicliquid@officepolaris.co.jp

■著作権について

本サーキュラーに掲載されている記事の著作権はイオン液体研究会に属します。