



# イオン液体研究会

## サーキュラーNo.14

### CONTENTS

P01

#### Topics

ニッチなイオン液体研究:イオン液体の特性を利用した生体分子への展開  
防衛大学校 応用化学科 吉村 幸浩、竹清 貴浩

P10

#### 開催報告

第10回イオン液体討論会開催報告

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 津田 哲哉、桑畑 進

第4回イオン液体研究会 若手の会

京都大学 大学院 工学研究科 北田 敦

P15

#### 受賞

第10回イオン液体討論会ポスター発表 ポスター賞受賞者

P17

#### 学会参加報告

36<sup>th</sup> ICSC, EMLG/JMLG Joint Conference 参加報告

同志社大学 理工学研究科 藤井 香里

P19

#### 留学体験記

Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, (FAU)でのポスドク経験

名古屋工業大学 産学官金連携機構 片山 精

P21

#### 研究グループ紹介

～産業技術総合研究所 コンパクトシステムエンジニアリンググループ～

P26

#### 事務局からの連絡

2020年度イオン液体研究会、第11回イオン液体討論会 など

# Topics

## ニッチなイオン液体研究:イオン液体の特性を利用した生体分子への展開

防衛大学校 応用化学科

吉村 幸浩、竹清 貴浩

### 1. はじめに:

私たちの所属する防衛大学校は、ペリーが来航したとされる三浦半島先端に位置する場所にあり、将来の幹部自衛官となるべき者の教育訓練をつかさどるための学校です。3月の卒業シーズンになるとTV報道などで、総理、防衛大臣が参列し、卒業生の帽子投げが行われる卒業式が放送されていることをご存じの方も多いかと思います。そのためでしょうか、学会などで、防大でもいわゆる普通の授業や研究をされているのですか?と言われることがよくありますが、学生の教育のために必要な研究を行うことも本校の目的です。学生数が2000人程度と比較的小規模でありながら、14の学科があり(人社系3分野、理工系11分野)、多様な専攻分野の選択が可能です。また、大学院に相当する「研究科(博士・修士課程)」も設置されています。

ときおり学生の将来と自分の研究・教育の方向性について悩むことがありますが、在籍していたある研究科学生が、うちの研究室は「常に本気モードでやってくれるのがいい」と言ってくれたことがあります。以来、彼らの将来を見据えつつ自分の信じる研究・教育を行うようになりました。

我々がイオン液体研究に参入したのは2007年頃で、周回遅れと言っているほど遅かったです。きっかけは本学の阿部先生に測定を依頼されたことでした。私をイオン液体研究に目を向けさせてくれた阿部先生には大変感謝しています。常に研究科学生がいるとは限らず、自分の結果は自分で出すのが前提なので、設備やマンパワー、資金などの面から、もともと先端を走っておられる一流大学の研究室と同じことを行えるはずもないため、こんな研究もあるのだなというところをやろうと考えました。従って、私達の研究はニッチなところを狙っているかと思います。イオン液体関連でこれまでに本研究室で手掛けてきた研究のいくつかをまとめたのが図1です。

### 2. 最近の研究トピックス:

図1で示しているイオン液体の高圧相転移挙動に関して得られた成果は、成書にまとめさせていただいたので[1]、そちらを参照していただければと思います。本稿では、最近力を注いでいる以下の3つのテーマについて紹介させていただきます。

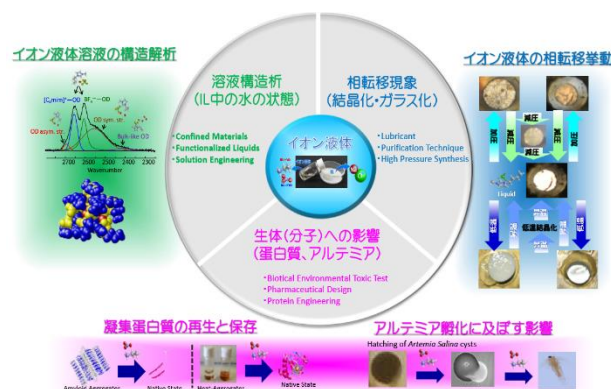


図1. 本研究室で行っているイオン液体の研究内容

(1) 水のプロトン交換反応を利用したイオン液体-水混合溶液における Confined water の会合状態に関する研究

# Topics

親水性のアニオンを含むイオン液体には吸湿性があることから、空気中の水分吸収は避けられません。したがって、水が混在することによるイオン液体の構造への影響を明らかにする必要があります。一方で、応用展開する際にイオン液体の粘性率の高さが問題となりますが、少量の水を添加するだけで粘性率が大幅に下がることが知られています。従って、輸送性質の効率を上げて、取扱いを容易にするなど、イオン液体の構造を変えずにその物性をチューニングする手段の一つとなります。このため、これまでに水混合系の研究は非常に多く行われており、かなりの情報が蓄積されてきています。ところで、通常の液体は均一溶液として扱われますが、ご承知の通りイオン液体の構造は極性部分と無極性部分からなるナドメイン構造を作り、ナノ不均一構造をとることが報告されています。

ある種のイオン液体(例えば[bmim][PF<sub>6</sub>])に CO<sub>2</sub> が良く吸収されることが知られています[2]。CO<sub>2</sub> は[bmim][PF<sub>6</sub>]にはかなり溶解しますが、逆に[bmim][PF<sub>6</sub>]は CO<sub>2</sub> にはほとんど溶けません。この高い溶解性を説明するために、イオン液体中のナノ不均一構造中に自発的に cavity が形成され、その空いたスペースに CO<sub>2</sub> が入るというメカニズムが提案されました[3]。つまり、通常の有機溶媒の場合、CO<sub>2</sub> が有機溶媒中に溶ける際、無理矢理スペースを作って入っていくが、イオン液体にはもともと CO<sub>2</sub> を取り込むことが出来るだけの空間を有しているという描像です。体積増加の面で見ても、イオン液体に CO<sub>2</sub> が溶解する際にほとんど増えないことが知られています[2](図2)。最近のトピックスとして、イオン液体に水を加えると、このナノスケールの cavity 中に水溜りが形成されることが示されています[4]。イオン液体

中の水分子の状態は、上述したナノ不均一構造に影響を受けると考えられます。このイオン液体

中に形成されている孔やその中に入っている水分子の挙動は非常に興味を持たれます。そこで我々は、イミダゾリウム系イオン液体に閉じ込められた水について、その会合状態に関して分光学的及び動的な観点から調べました。その結果をご紹介します。

まずイオン液体中に閉じ込められた水の性質を調べるため、軽水(H<sub>2</sub>O)と重水(D<sub>2</sub>O)を 1:1 のモル比で混合した水を用いて、イオン液体-水混合溶液の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを測定することにしました。専門家から見ると素人的な考えになると思いますが、イオン液体研究に対して初心者であったため、単純に水溶液中のイオン液体のスペクトルを十分な強度で得るのは、ダイナミックレンジ効果により水のピークが大きくなるためなかなか難しいだろうと、一方、重水を使用することでこの問題を解決することはできるが、今度は水の <sup>1</sup>H のピークを解析

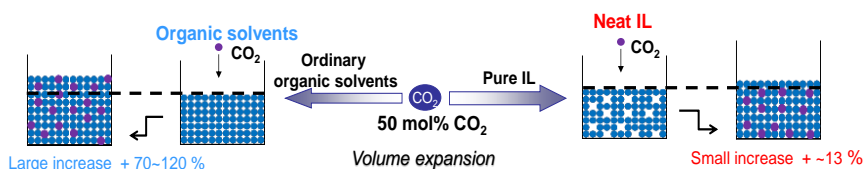


図 2. CO<sub>2</sub> を有機溶媒及びイオン液体に溶解させた際の体積変化

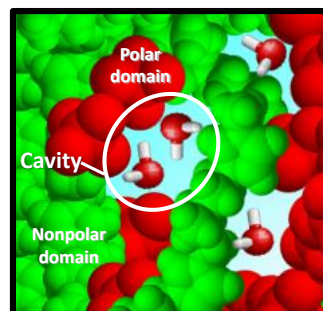


図 3.イオン液体中に閉じ込められた水分子の描像



# Topics

することができなくなる。そこでこのジレンマを解決する策として、軽水と重水を混合したものを溶媒として用いてはどうかと考えました。これが結果的に思いもよらなかった結果をもたらすことになりました。本来 1 本しか観測されないピークが  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{HDO}$  の 2 本に分離して観測され、水のプロトン交換が抑制され非常に遅くなるのです[5]。従って、純水と比較して、イオン液体中の水は、NMR で観測できるくらいに水分子間のプロトン交換速度が大きく抑制されていることとなります。さらに、動的な観点として、自己拡散係数の測定などから、イオン液体中の水分子はイオン液体とは強く相互作用せず比較的独立に動いている可能性が高いことが明らかとなってきました[6]。他の研究者による結果の蓄積もあり、イオン液体中に閉じ込められた水のコンセンサスが得られはじめていると考えています(図 3)。

ここで、イオン液体中に閉じ込められた水の存在状態を説明する二つの対立的なコンセプトがあります。一つはイオン液体中の *cavity* に水分子が分散して入っていくという考え方であり[7]、もう一つの考え方が、ナノ不均一なイオン液体環境の中で、水濃度の増加とともに *water pool* のようなものを形成し、その中で水のクラスターが発達するというものです[8]。とりわけ、水が低濃度の場合においても、*water pool* のようなものを形成するのかが議論され問題となっています。

そこで、上記の問題に対する決定的な描像を得るために、水の遅い H/D 交換反応を利用して [bmim][BF<sub>4</sub>]-水混合溶液中の水のクラスター形成について調べることにしました。幸運なことにある研究会で上記の遅い H/D 交換反応の結果を紹介したところ、お茶の水女子大学の益田先生に、“バルク水のプロトン交換速度は水の会合数に関係していて、会合数が 2~4 では交換が遅く <sup>1</sup>H-NMR ピークが分離して観測され、5 以上になると著しく速くなるため 1 本のピークになること”が報告されている[9]と教えて頂きました。

そこで、イオン液体中の水のプロトン交換反応を調べることで、濃度変化に伴う水の会合数変化を間接的に調べることができるのでは?と考えました。得られた結果から、水濃度増加とともにクラスターが大きくなるために *water pool* と呼ばれるものを形成し、最終的に網目状につながるのではなく、*cavity* 中に入ることでできる水分子クラスター数は濃度ごとにある程度決まっていた、ある水濃度まで *cavity* がイオン液体中に偏在することを明らかにすることができました。その際、[bmim][BF<sub>4</sub>]側はその局所構造をほとんど変化させないということが分かりました(例えば図 4)。さらに、量子化学計算の助けを得て、低水濃度では *cavity* 中で水分子はイオン液体とはあまり強く相互作用せず相対的に独立運動しているのにもかかわらず、なぜそのプロトン交換反応速度が大変遅くなるのかの説明を与えることに成功しました[10]。

このようにイオン液体中に形成されている *cavity* やその中に閉じ込められている分子の挙動は

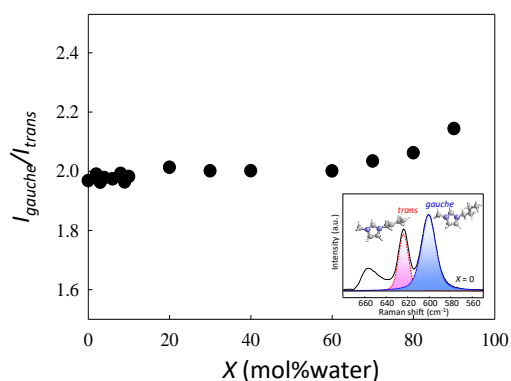


図 4. 水の濃度変化に伴う[bmim]カチオンのコンフォメーション変化[10]

# Topics

非常に興味深いです[11]。今後も引き続き、従来ではあまり考えられてこなかった流動する液体内に存在する孔やその中に存在する溶質の性質・状態を明らかにすることで、溶液化学の分野に貢献できるのではないかと考えています。

## (2) イオン液体を利用した凝集蛋白質の再生と低温保存

上述したように、イオン液体－水混合溶液は、幅広い濃度組成で、水分子をイオン液体中の cavity に閉じ込めるような特殊な溶液構造をとることを明らかにしてきました。このようなイオン液体－水混合溶液の特異的な溶媒環境は、いわゆる無機塩または有機塩水溶液では作り出すことができない環境と言えます。古くから無機塩または有機塩水溶液中の蛋白質の安定性に関する研究は非常に多くの報告がなされています[12]。しかしながら、このような溶媒環境での蛋白質の振る舞いは未知の領域です。我々は、イオン液体－水混合溶液中における蛋白質の安定性に興味を持ちました。

はじめに、我々は、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を持つイミダゾリウム系及びアルキルアンモニウム系イオン液体に着目し、幅広いイオン液体濃度範囲(0~30 mol%IL)における蛋白質の立体構造変化を分光学手法により調べました[13]。その結果、約 10 mol%IL の濃度領域(希薄水溶液)で多くの蛋白質の立体構造は、unfold し、一般的な蛋白質の塩効果と同じ挙動を示すものでした。ところが、興味深いことに、更に高濃度(> 20 mol%IL)になると、蛋白質の状態は二つに大別できることが分かりました(図5)。一つ目は、ある種の蛋白質では、凝集体を生じずに、部分的に fold した状態、partial globular 状態(三次構造は壊れたまま helix 構造を形成)として存在するものがあることです[13]。このことは、濃厚イオン液体水溶液が、蛋白質に対して凝集抑制効果及び helix 形成能を併せ持つと解釈することができます。二つ目は、特異的に分子間  $\beta$ -sheet 構造を形成したアミロイド型凝集体として存在するものがあることです。このアミロイド型凝集体形成は、二次構造含量や pI(等電点)などの蛋白質の特性には関係なく、カチオンのアルキル鎖長の変化に応じて変化することから、蛋白質のサイズに関連することが示唆されました[14]。今のところ、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を持つイオン液体－水混合溶液中の蛋白質の凝集体/非凝集体の形成は、イオン液体中の cavity に閉じ込められた水分子と蛋白質との水和が関連しているのではないかと考えています。

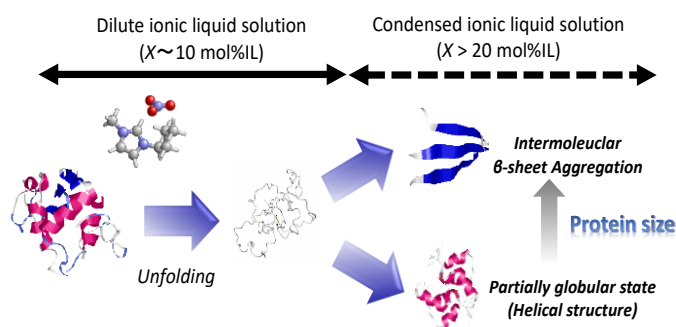


図5. [bmim][NO<sub>3</sub>]-水混合溶液中の蛋白質の構造変化

ところで、ご存知の通り、イオン液体にはセルロースなどの難溶性物質を可溶化する能力を持つことが知られています[15]。そこで我々は次に、上述したイオン液体－水混合溶液が持つ helix 形成能及び凝集抑制効果とイオン液体の難溶性物質に対する可溶化能を利用して、凝集蛋白質の再生ができるのではないかと

# Topics

考えました。一般に、凝集蛋白質の種類には、大きく分けてアミロイド型凝集体のような規則的凝集体とゆで卵のような不規則性凝集体があります[16]。凝集蛋白質の再生は、組換え蛋白質の発現の際に生じる封入体構造や神経変性疾患の要因でもあるアミロイド型凝集体の再生技術に関連する課題です。ここでは、主に、ウシ膵臓由来 *Insulin* のアミロイド凝集体(InsA)の再生に関する結果を紹介させていただきます。酸性 pH、高温環境下で調製した InsA に 0~30 mol%IL の 6 種類([bmim][X] X=Cl, NO<sub>3</sub>, SCN、硝酸アルキルアンモニウム: EAN と PAN)のイオン液体-水混合溶液を加えて InsA の可溶化を分光学的手法により試みました。その結果、相対的に InsA に対するイミダゾリウム系イオン液体の可溶化能は、硝酸アルキルアンモニウムよりも高いことが分かりました。また、可溶化した際の InsA は、イオン液体の持つ凝集抑制効果と helix 形成能によって、 $\alpha$ -helix 構造を形成し、再凝集は観測されないことが分かりました[17]。イオン液体-水混合溶液を用いた凝集蛋白質に対する可溶化は、アミロイド型凝集体のみならず、熱凝集 cytochrome c[18]や concanavalin A[19]の凝集体に関しても報告されています。このように、イオン液体-水混合溶液には、凝集蛋白質の再生溶媒として非常に魅力性な溶媒特性があると言えます。

ここまで、蛋白質の構造安定性や凝集蛋白質の可溶化についていくつかの知見を得ることができました。これらの結果をもとに、イオン液体-水混合溶液を利用した生体分子への応用展開として、低温ガラス形成能を利用した蛋白質の低温保存媒体に着目しました。イオン液体-水混合溶液は、-196°Cにおいて幅広いガラス形成濃度領域を持つことが知られています[20]。蛋白質を長期保存可能な再生溶媒の開発は、国内外を問わず稀少な蛋白質を安価で簡便に輸出入を可能にすることや長期保存の実現によって組換え蛋白質の作製に伴う作業効率の向上にも繋がると考えています。ここでは、構造と活性の両方の立場から低温保存後の蛋白質の安定性を評価するために、溶菌活性を示す卵白 lysozyme[21]、酸化還元活性を示す cytochrome c[22]、加水分解活性を示す ribonuclease A[23]の 3 種類をモデル蛋白質として使用しました。-196°Cでガラス形成する濃度において、イオン液体-水混合溶液中の蛋白質は、天然状態の構造を保持できずに変性します。しかしながら、この変性状態の蛋白質を液体窒素で低温保存し、その後室温まで戻した後、希釈/透析法により脱イオン液体処理を行うことで、蛋白質の構造及び活性とともに 80%以上回復させることに成功しました。更に、この手法を用いて、凝集蛋白質である InsA に適用したところ、InsA の可溶化/低温保存/再生が可能(最大 95%回収)であることを見出しました[24]。凝集蛋白質の再生と保存には、その過程で可溶化剤や低温保存媒体等の多くの試薬を使用するため、ターゲット蛋白質の回収率に低下が生じます。しかし、全ての過程をイオン

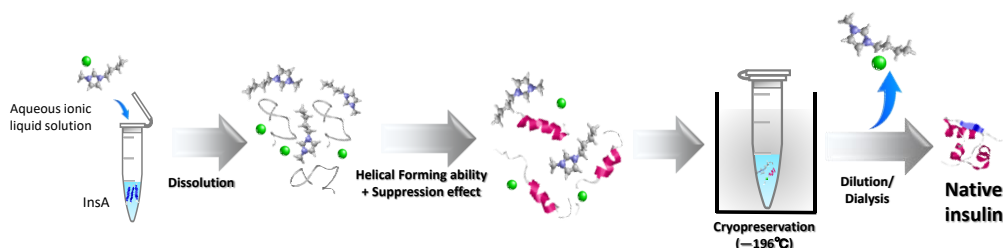


図6. イオン液体による InsA の可溶化/低温保存/再生

# Topics

液体—水混合溶液のみで行えるのであれば、各過程での蛋白質の loss を軽減できるのではないかと考えています(図 6)。

### (3) アルテミア耐久卵の孵化に及ぼすイオン液体の影響

上記の蛋白質の構造や活性に及ぼす影響に関する研究を行う中で、遅ればせながらイオン液体の環境毒性や生体(分子)への影響について興味を持ち始めました。イオン液体は水に良く溶けるものが多いため、利用が拡大した場合、例えば、土壌や海水など生活環境へ入る可能性がないとも言えません[25]。そのため、生体や環境への有害性や影響に関する研究は、酵素、細胞や魚類、動物まで様々なレベルを対象に進められ、データが蓄積されています[26]。これらの結果から、基本的にイオン液体は毒性があり、イオン液体の種類や用いる対象によって与える影響が大きく異なることが示されています。ただし、個体の発生に与えるイオン液体の影響は、カエルの卵を対象に調べられている例はありますが、ほとんど調べられていないことに気が付きました[27]。我々の生活サイクルを考慮すると、色々な固体を対象に調べることは重要で意義があると考えられます。ここで、共同研究者である創価大学の清水先生がアルテミアの耐久卵に及ぼす高圧力の影響を調べていることを思い出しました。アルテミアは甲殻類に属する動物プランクトンの一種で、その卵(耐久卵)は、環境が劣悪になると発生が原腸胚で止まった状態になり、長期間の乾燥や様々な劣悪な環境に耐えることが知られています[28]。アルテミアの耐久卵は、ペットショップなどで簡単に手に入り、塩水に入れると約 24 時間で孵化することから、熱帯魚やエビの養殖用の餌などに使われています(図 7)。また、その利便性と低コストゆえ水生環境急性有害性試験の試験生物として広く用いられています。そこで、アルテミアの耐久卵を用いて、胚の発生にイオン液体が与える影響について調べてみることにしました。

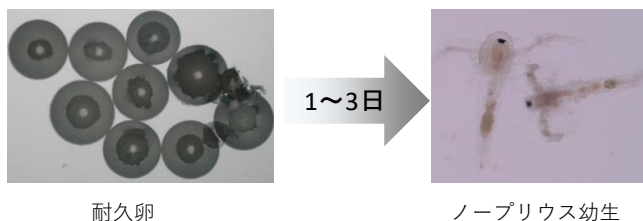


図7. アルテミア耐久卵からの孵化

胚の発生に様々な種類のイオン液体が与える影響について調べたところ[29]、孵化した卵の数から求めた、各イオン液体のアルテミア卵の孵化阻害の強さである、いわゆる  $EC_{50}$  値(半数が孵化する濃度)は、 $[bmim][NO_3] < MAN < [bmim][Ac] < DMSO < [Chl][Cl]$ の順となることが分かりました(表1)。従って、 $[Chl][Cl]$ の孵化率への影響は細胞の凍結保存時に凍結防御剤として広く使われる  $DMSO$  に比べて同程度、あるいはわずかに小さい可能性が示唆されました。ご承知の通り、コリン系のイオン液体は、生体適合性の観点から生体分子の保存などへの応用が期待されるのですが、次にイオン液体の凍結防御性はどれくらいなのか?ということ

表1. 72時間、28℃における各水溶液中のアルテミア耐久卵の孵化率に対する $EC_{50}$ 値[29]

IL and DMSO	$EC_{50}$ (wt%)
$[Chl][dhp]$	$0.8 \pm 0.0$
$[bmim][NO_3]$	$2.7 \pm 0.2$
MAN	$3.5 \pm 0.4$
$[bmim][Ac]$	$3.9 \pm 0.3$
$[Chl][Ac]$	$10.5 \pm 0.2$
$[Chl][Cl]$	$10.6 \pm 0.3$
DMSO	$8.7 \pm 0.4$



# Topics

に興味がありました。そこで、アルテミア水和凍結胚の孵化率を指標とし、アニオンの異なる色々なコリン系イオン液体で前処理後の凍害効果がどのようになるのかを調べることにしました。調べた結果からは、コリン系イオン液体水溶液に浸漬させた耐久卵の凍結後の水和胚の孵化率は(冷却速度によらず)、予想通り?イオン液体添加濃度の増加に伴いかなり減少する傾向があることが分かりました。ところが、いくつかのコリン系イオン液体で処理した場合、凍結後の孵化率がコントロールのみの孵化率に比べて高濃度まで低下しないことが分かりました[30]。効果が見られた系の結果を図8に示します。縦軸はイオン液体未添加(コントロール)に対する相対孵化率です。特に[Chl][Br]あるいは[Chl][Ac]で前処理した場合、ある濃度範囲で孵化率の著しい改善(コントロールよりも高い孵化率)を示すことが認められました。コントロールの場合、液体窒素への急速凍結(～500 °C/min)により孵化率が概ね凍結前の半分程度になってしまうことを考えると、凍害の影響がかなり抑えられることとなります。ちなみにこの結果を、ホフマイスター系列[31]と比較すると、コスモトロピック性でもカオトロピック性でもない Standard 付近の組み合わせのイオン液体が凍害防御に効果的であると言えます(図9)。この研究は、まだまだ現象論的などころにとどまっていますが、今後は孵化に影響を与えるメカニズムについて検討していきたいと考えています。

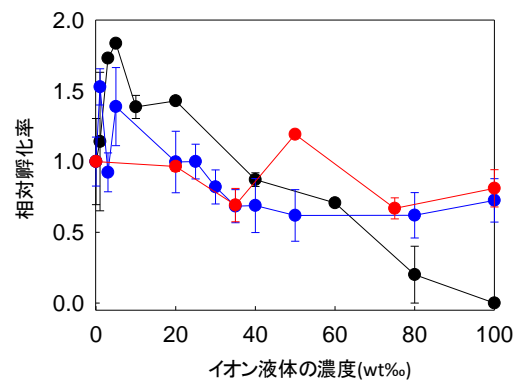


図8. コリン系イオン液体水溶液中における凍結処理後のアルテミア耐久卵の相対孵化率(●:[Chl][Br]、●:[Chl][Ac]、●:[Chl][Cl])

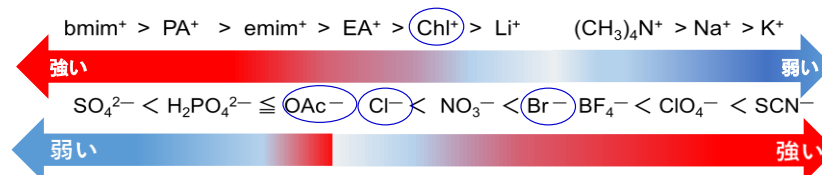


図9. カチオンとアニオンの Hofmeister 系列(図中の青丸は図8に示した3種類のコリン系イオン液体の組み合わせ)[30]

### 3. おわりに

ここまで、私達の研究室で行った研究の一端を紹介させて頂きました。これからも学生が学習や文献などで得た知識を自分の研究で柔軟に適用できるように、また学生と共に新しい発見ができるように、学生の指導に日々努力をしたいと思えます。これからもイオン液体を題材として、その不思議な現象の解明に、わくわくしながら挑んでいきたいと思えます。

最後になりますが、私達のような小さな研究室で、ここまで研究を進めてこられたのは多くの方々の支えがあつてのことでした。本学機能材料工学科の阿部洋教授はもとより、これまで在籍した学生と創価大学の清水昭夫教授、お茶の水女子大学 浜谷望教授、益田祐一教授、立命館



# Topics

大学 花崎知則教授、金沢大学 高橋憲司教授、黒田浩介助教、福岡大学 山口敏男教授、吉田亨次助教他の先生方には大変お世話になりました。本稿を書く機会を与えてくださいました編集委員の黒田先生に重ねてお礼申し上げたいと思います。

## 略号

[bmim][PF<sub>6</sub>]:1-butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, [bmim][BF<sub>4</sub>]: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, [bmim][NO<sub>3</sub>]:1-butyl-3-methylimidazolium nitrate, [bmim][Ac]:1-butyl-3-methylimidazolium acetate, MAN: methylammonium nitrate, [Chl][dhp]:choline dihydrogen phosphate, [Chl][Ac]:choline acetate, DMSO: dimethyl sulfoxide

## 参考文献

1. (a) Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Imai, Y.; Abe, H. *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 2097. (b) Yoshimura, Y.; Abe, H.; Imai, Y.; Takekiyo, T.; Hamaya, N. *J. Phys. Chem. B*. **2012**, *116*, 3264. (c) Yoshimura, Y.; Abe, H.; Takekiyo, T.; Shigemi, M.; Hamaya, N.; Wada, R.; Kato, M. *J. Phys. Chem. B*. **2013**, *117*, 12296. (d) Abe, H.; Takekiyo, T.; Hatano, N.; Shigemi, M.; Hamaya, N.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B*. **2014**, *118*, 1138. (e) Yoshimura, Y.; Shigemi, M.; Takaku, M.; Yamamura, M.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Hamaya, N.; Wakabayashi, D.; Funamori, N.; Sato, T.; Kikegawa, T. *J. Phys. Chem. B*. **2015**, *119*, 8143. (f) Takekiyo, T.; Koyama, Y.; Matsuishi, K.; Abe, H.; Hamaya, N.; Yoshimura, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 863. (g) Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Koyama, Y.; Takaku, M.; Yamamura, M.; Kikuchi, N.; Wakabayashi, D.; Funamori, N.; Matsuishi, K.; Abe, H.; Hamaya, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 199. (h) Koyama, Y.; Matsuishi, K.; Takekiyo, T.; Abe, H.; Yoshimura, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 11290.
2. Makino, T.; Sakurai, M.; Kanakubo, M.; *J. Vac. Soc. Jpn.*, **2013**, *56*, 88
3. Huang, X.; Margulis, C. J.; Li, Y.; Berne, B. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17842.
4. Abe, H.; Takekiyo, T.; Shigemi, M.; Yoshimura, Y.; Tsuge, T.; Hanasaki, T.; Ohishi, K. Takata, S.; Suzuki, J. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 1175.
5. Saihara, K.; Yoshimura, Y.; Ohta, S.; Shimizu, A. *Sci. Rep.*, **2015**, *5*, 10619.
6. Kaneko, K.; Saihara, K.; Masuda, Y.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.*, **2018**, *264*, 337.
7. Wang, Y. L.; Sarman, S.; Kloo, L.; Antzutkin, O. N.; Glavatskih, S.; Laaksonen, A. *J. Chem. Phys.*, **2016**, *145*, 064507.
8. Sieffert, N.; Wipff, G., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 13076.
9. Hills, B. P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1990**, *86*, 481.
10. Yoshimura, Y.; Mori, T.; Kaneko, K.; Nogami, K.; Takekiyo, T.; Masuda, Y.; Shimizu, A. *J. Mol. Liq.*, **2019**, *286*, 110874.
11. Kaneko, K.; Mori, T.; Hattori, S.; Takekiyo, T.; Masuda, Y.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *J. Mol.*

- Liq.*, **2019**, *295*, 111718.
12. Ramos, C. H. I.; Baldwin, R. L. *Protein Sci.*, **2002**, *11*, 1771.
  13. (a) Takekiyo, T.; Yamazaki, K.; Yamaguchi, E.; Abe, H.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2012**, *116*, 11092. (b) Takekiyo, T.; Koyama, Y.; Yamazaki, K.; Abe, H.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2013**, *117*, 10142. (c) Takekiyo, T.; Yamaguchi, E.; Yoshida, K.; Kato, M.; Yamaguchi, T.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2015**, *119*, 6536.
  14. Takekiyo, T.; Fukudome, K.; Yamazaki, K.; Abe, H.; Yoshimura, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *602*, 22.
  15. Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D. *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1519.
  16. Fink, A. L. *Fold & Des.*, **1998**, *3*, R9.
  17. Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. *Biophys. Rev.*, **2018**, *10*, 853.
  18. Takekiyo, T.; Miyazaki, K.; Watanabe, Y.; Uesugi, Y.; Tanaka, S.; Ishikawa, Y.; Yoshimura, Y. *J. Mol. Liq.*, **2019**, *291*, 111239.
  19. Fujita, K.; Nakano, R.; Nakaba, R.; Nakamura, N.; Ohno, H. *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 3578.
  20. Yoshimura, Y.; Kimura, H.; Okamoto, C.; Miyashita, T.; Imai, Y.; Abe, H. *J. Chem. Thermodyn.*, **2011**, *43*, 410.
  21. Yoshimura, Y.; Takekiyo, T.; Mori, T. *Chem. Phys. Lett.*, **2016**, *664*, 44.
  22. Takekiyo, T.; Ishikawa, Y.; Yoshimura, Y. *J. Phys. Chem. B.* **2017**, *121*, 7614.
  23. 山田菜月, 竹清貴浩, 吉村幸浩, *低温生物工学会誌*, **2018**, *65*, 63.
  24. Ishikawa, Y.; Takekiyo, T.; Yoshimura, Y. *J. Mol. Liq.*, **2018**, *272*, 1019.
  25. Made, M.; Liu, J. F.; Pang, L. *Environ. Sci. Technol.*, **2015**, *49*, 12611.
  26. Pham, T. P. T.; Cho, C. W.; Yun, Y. S. *Water Res.*, **2010**, *44*, 352.
  27. (a) Li, X. Y.; Zhou, J.; Yu, M.; Wang, J. J.; Pei, Y. C. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2009**, *72*, 552. (b) Ranke, J.; Mölter, K.; Stock, F. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2004**, *58*, 396. (c) Docherty, K. M.; Kulpa, J. C. F., *Green Chem.*, **2005**, *7*, 185.
  28. Triantaphyllidis, G.; Abatzopoulos, T.; Patrick, S. *J. Biogeography*, **1998**, *25*, 213.
  29. Sakamoto, M.; Ohama, Y.; Aoki, S.; Fukushi, K.; Mori, T.; Yoshimura, Y.; Shimizu, A. *Aust. J. Chem.*, **2018**, *71*, 492.
  30. 齋藤晴香, 福土馨太, 粟生木葉, 森智祥, 服部修事, 竹清貴浩, 大濱侑作, 坂本美南, 清水昭夫, 吉村幸浩, *低温生物工学会誌*, **2019**, *65*, 57.
  31. Titze, A. A.; Bordusa, F.; Giernoth, R.; Imhof, D.; Lenzer, T.; Maaß, A.; Mrestani-Klaus, C.; Neundorff, I.; Oum, K.; Reith, D.; Stark, A. *ChemPhysChem.*, **2013**, *14*, 4044.

# Meeting

## 第 10 回イオン液体討論会開催報告

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻  
津田 哲哉、桑畑 進

第 10 回イオン液体討論会を 2019 年 11 月 21 日(木)、22 日(金)の 2 日間にわたって、大阪大学 豊中キャンパスにある大阪大学会館にて開催した。他学会の討論会等と日程が重なっていたこともあり、発表者数や参加者数の減少が懸念されたが、200 名を超える参加者を迎え、2 件の特別講演を含む全 24 件の口頭発表と 88 件のポスター発表を行い、盛大に開催することができた。会場となった大阪大学会館は、昭和 3 年(1928 年)に旧制浪速高等学校(1949 年に大阪大学へ統合)の校舎として建てられ、平成 16 年(2004 年)には国の登録有形文化財建物に登録された。筆者の一人(桑畑)が学生の時には、イ号館の愛称で授業等に用いられていたもので、昔の面影を残しつつ、種々の講演会等に使いやすく改修しているその方法を、参加者の方々からお褒め頂き嬉しく感じた。その趣のある建物の中で、思う存分サイエンスを堪能していただけたのではないかと自負している。

特別講演には、お二人の先生に講師をお願いした。熔融塩・イオン液体に関する基礎研究から社会実装を目指した応用研究までを網羅し、卓越したご知見と豊富なご経験を有しておられるアイエムセップ株式会社 伊藤靖彦先生(京都大学名誉教授)、ならびにイオン液体の電解質としての物性を深く掘り下げて研究され、それらで得られた結果を基に、分析装置へ展開された pH 計測科学ラボラトリー 垣内 隆先生(京都大学名誉教授)である。伊藤靖彦先生には、【熔融塩電気化学プロセスの創出と事業化への展開】と題して、大学での研究で得られた成果を技術シーズとして、実用化・事業化にまで展開するために大学発ベンチャーを立ち上げられた背景や、ひたむきな情熱をもって炭素めっき技術などの実用化に取り組まれていることについてご紹介いただいた。垣内 隆先生には、【イオン液体-水 2 相系の電気化学】についてご講演いただき、難しい研究課題に対して凜とした姿勢で取り組まれている様子を随所に感じることができ、研究者である我々のみならず、研究者の卵である学生らにも大いに刺激を与える講演であった。



特別講演の伊藤先生と垣内先生。

# Meeting

22 件の口頭発表(一般講演)は、いずれについても活発な質疑応答や議論が交わされていたのが印象的であった。ポスター発表は、準備されたポスターボードに貼り付けて、その前で発表者と聴衆が議論をするという通常の形とは異なる方法を試してみた。すなわち、ポスターボードは準備せず、会場内の机を組み合わせ、その上にポスターを配置するスタイル(写真参照)とした。このスタイルであると、発表者も聴衆もポスターを置いた机を取り囲むよう集まり、お互いの顔が見える状況となる。それゆえ、発表者と質問者が1対1で議論するスタイルのみならず、発表者と複数の質問者とのやりとり、さらには質問者同士のやりとり等もあり得る事となり、議論がより白熱しやすいとの意見を頂戴した。その反面、ポスターボードの場合はボードの一番上にタイトルが掲示されているので、自分の聞きたい発表を探すことが容易だが、今回の場合はポスターをひとつひとつのぞき込まなければタイトルが見えないので、その点の不便さのご指摘もあった。

初日のポスター発表の後、会場近くの豊中福利会館にて懇親会を行った。招待者を含め、86名が参加し、世話人代表 萩原理加教授のご挨拶、ならびに東京農工大学 大野弘幸学長によるウイットに富んだスピーチと乾杯の音頭によって開会した。懇親会は大いに盛り上がり、予定の時間を超過したところで、第11回イオン液体討論会の世話人に任命された東京工業大学 大内幸雄先生からご挨拶をいただいております。参加者は最寄り駅である阪急電鉄「石橋阪大前駅」周辺の、ディープな学生街へと散っていった。

討論会は、恒例となっているポスター賞の表彰式で締めくくり、大きなトラブルもなく閉会することができた。学生スタッフ、実行委員ともに、討論会に来られた皆様が心地よく、サイエンスを堪能できるよう、おもてなしの心を持って運営したつもりであるが、その **Osakan Hospitality** はいかがであったか気になりつつ、会員の皆さまのご参加とご協力に心から感謝している。



ポスター発表の様子。



# Meeting

## 第4回若手の会開催報告

京都大学大学院 工学研究科  
北田 敦

皆様お世話になっております。若手の会幹事を仰せつかっております北田と申します。去る2019年11月20日に開催の第4回イオン液体若手の会について、この場を借りてご報告させていただきます。会場は、国立研究開発法人産業技術総合研究所(産総研)でした。産総研のある池田市はチキンラーメンを生んだ日清食品ゆかりの地でもあります。大阪大学豊中キャンパスとは電車でひと駅の距離です。関東の方には産総研というつくばのイメージが強いようで、この関西の一大拠点について初めて知った学生も多いようでした。今回の参加者は55名、うち学生は37名(博士5名、修士25名、学部7名)でした。参加学生人数は、第1回若手の会から数えて36→54→24→37となっております。学生の所属大学は13→13→9→17と、ありがたいことに過去最高となりました。なかにはB4で単身乗り込んだ方もおられました。

### 今年の企画

今年は「キャリアパスを考える」をテーマに、3つの企画を行いました。まず依頼講演5件(山口東京理科大 舟浴先生、東大 鈴木先生、広栄化学工業 時下先生、横浜国大 多々良先生、和歌山高専 綱島先生)では、博士進学、アカデミア就職、企業就職、留学、アカデミア転身などご自身のキャリアを紹介いただきました。司会をお願いした博士課程の学生さん5人からは、自身の立場も踏まえた様々な質問がありました。次に、大学とは異なる歴史と設備をもつ産総研(常設展示、電池部門)を見学しました。また見学の合間に、講演の感想や自身の進路を話し合うグループディスカッションの時間を設けました。これらの企画が学生さんが進路を考える一助になったのであれば幸いです。



真剣な眼差しで見学する学生さん達



グループディスカッションの一コマ

# Meeting

## 懇親会とIL杯授与式

懇親会場の「はいから酒場とんちんかん」は、産総研と池田駅の間にあります。なんとあの吉野彰先生も利用されるようで、今度お祝いをここでやるそうです。我々もそれにあやかっ、若手の会で積極的に発言して会を盛り上げてくれた5名の方々に、IL杯の授与式を行いました。以下が受賞者とその受賞理由です(学年と所属は受賞当時)。

### ・岡副眞也さん(D2, 京大)

座長として盛り上げるだけでなく、今回のテーマに対する真摯な姿勢が見学中やディスカッション中にも見られたことが評価されました。

### ・藤井香里さん(D2, 同志社大)

座長として盛り上げた上に、他の講演者における質問が、想いのこもったものとして評価されました。

### ・角谷凌さん(M2, 神戸大)

グループディスカッションにおける活躍に対する評価が多数寄せられました。

### ・金子和義さん(D3, 創価大)

座長としての盛り上げにプラスして、グループディスカッションをよくまとめてくれたとして評価されました。

### ・佐谷大史さん(M1, 創価大)

文献調査のコツについての質問に関して、同じ悩みを持つ学生さんが多かったようで、よくぞ聞いてくれた、との声が集まりました。

最後に、みんなで仲良く写真に収まりました。こうしてあっという間に楽しい夜は過ぎて行きました。ちなみにとあるご一行はその後朝4時半まで大阪の夜の街を徘徊していたとかいなかったとか……。



岡副さん・藤井さん・角谷さんには懇親会にて、金子さん・佐谷さんには郵送にて、IL杯トロフィーが贈呈されました。おめでとうございます！



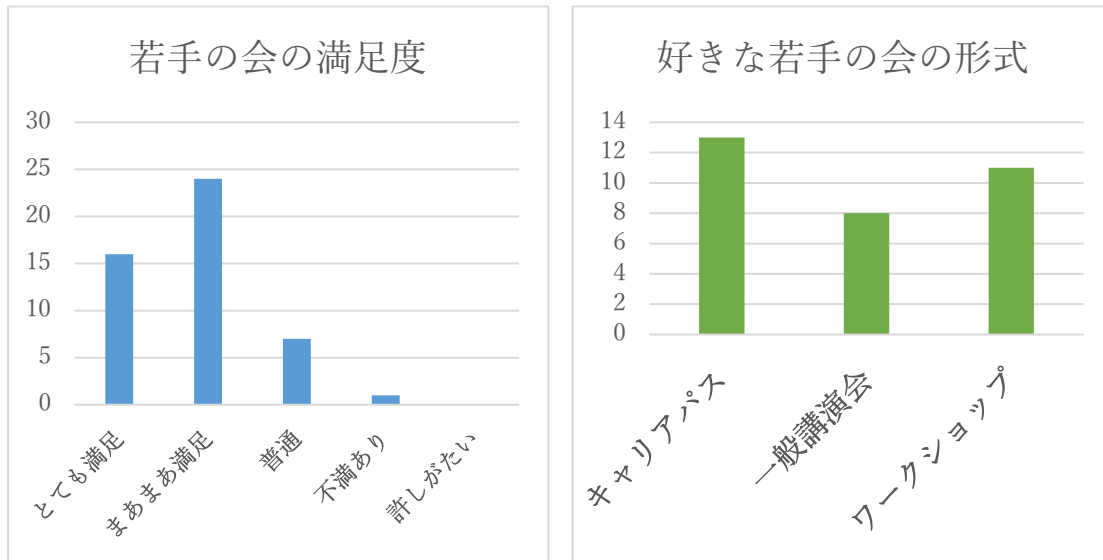
集合写真

## 参加者アンケートの結果

若手の会の満足度はおおむね好評をいただいたようで、幹事一同胸をなでおろしました。好きな若手の会の形式に関するアンケートでは、予想以上に票が割れました。ちなみに第3回米子で行なった若手の会ではスタッフ抜きで研究テーマを考えるというワークショップを行いました。この

# Meeting

多様なニーズに応じるには、今後も年ごとに違ったテーマでの開催を継続するのが良さそう、という印象です。



いっぽう、会の最後にサーキュラーについてもアンケートをとったのですが、サーキュラーの知名度が学生にない、ということも浮き彫りになりました…。これはとてももったいないことです。国際会議や海外留学の話は学生にとってためになりますし、他の研究室の紹介記事や、定年を迎えられた世話人の先生方がご自身の研究における発見の経緯や歴史を紹介されている記事は大変興味を惹かれるものです。こうした内容が届くような方法、例えば若手の会で白黒印刷でも良いので紙媒体で渡したり、ウェブサイトへのリンクをQRコードで知らせるなど、若手の会においても何らかの形で広報していければと思いました。

## 最後に

若手の会の開催にあたり会場の手配をしてくださった幹事の吉井先生、参加者集計やメール配信を行ってくださった幹事の本林先生、産総研の見学等でお世話になった幹事の窪田先生、参加者の皆様、そして会の開催をご支援いただいた世話人の先生方に、この場を借りてお礼を述べさせていただきます、また次の若手の会も良い会になることを祈念して、本稿を締めくくりたいと思います。皆様どうもありがとうございました。

# Award

## 第10回 イオン液体討論会 ポスター発表 ポスター賞受賞者

於:大阪大学 豊中キャンパス 大阪大学会館

2019年11月21日-22日に開催された第10回イオン液体討論会ポスター発表において、ポスター発表総数88件のうち、ポスター賞への応募が76件ありました(賞審査対象者は2020年3月31日現在で年齢が35歳以下の方です)。厳正なる審査を経て以下の5件に対し、ポスター賞が授与されました。受賞者の皆さん、おめでとうございます！

### ● 最優秀賞

**IP02** イオン液体に高濃度溶解させたセルロースの溶存状態:アニオン依存性

(同志社大院理工<sup>1</sup>、同志社大理工<sup>2</sup>)

○吉田 将太<sup>1</sup>、木村 佳文<sup>1</sup>、遠藤 太佳嗣<sup>2</sup>

非常に嬉しい限りです。ご指導いただきました木村先生・遠藤先生には感謝しかありません。今後とも全力で思考し、アイデアに溢れる研究を頑張っていきます！



吉田 将太さん

### ● 優秀賞

**2P32** 溶媒和イオン液体や超濃厚電解質溶液を用いたリチウム-硫黄電池のオペランドインピーダンス測定

(新潟大院自然<sup>1</sup>、横浜国大院工<sup>2</sup>、東理大理工<sup>3</sup>)

○渡辺 日香里<sup>1</sup>、荒井 奈々<sup>1</sup>、上野 和英<sup>2</sup>、獨古 薫<sup>2</sup>、渡邊 正義<sup>2</sup>、板垣 昌幸<sup>3</sup>、梅林 泰宏<sup>1</sup>

今回このような賞をいただけて大変光栄に思います。今後さらに研究に邁進していきたいと思えます。共著者の先生方に感謝申し上げます。



渡辺 日香里さん

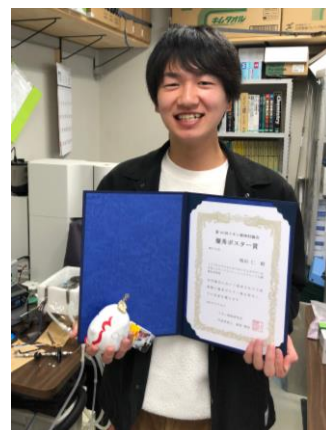


# Award

## ● 優秀賞

**2P20** トリブチルアルキルホスホニウムカチオンを内包したセミクラスレートハイドレートの物理化学特性  
(神戸大院人間<sup>1</sup>、和歌山高専<sup>2</sup>、阪大院基礎工<sup>3</sup>)  
○嶋田 仁<sup>1,2</sup>、三輪 泰大<sup>1</sup>、嶋田 大海<sup>2</sup>、菅原 武<sup>3</sup>、  
綱島 克彦<sup>2</sup>、佐藤 春実<sup>1</sup>、谷 篤史<sup>1</sup>

名誉ある賞をいただき、大変嬉しく思います。イオン液体の新応用の一つとして、ハイドレートとイオン液体の境界領域を開拓していけるよう、今後一層切磋琢磨していきたいと思ひます。



嶋田 仁さん

## ● Green Chemistry 賞

**1P25** カルボン酸系 zwitterion を用いた細胞の凍結保存  
(金沢大理工<sup>1</sup>、金沢大新学術創成研<sup>2</sup>、金沢大がん研<sup>3</sup>)  
○加藤 優衣<sup>1</sup>、高橋 憲司<sup>1</sup>、仁宮 一章<sup>2</sup>、石橋 公二郎<sup>3</sup>、  
平田 英周<sup>3</sup>、黒田 浩介<sup>1</sup>

このような賞をいただくことができるとも嬉しいですが、ここまで、研究でお世話になった先生方に感謝しています。



加藤 優衣さん

## ● Chemical Communications 賞

**1P16** ボロキシシン骨格を有する超分子電解質の合成と評価  
(VII) ーイオン伝導性に及ぼすイオン液体の効果ー  
(上智大理工)  
○上宮 瑞央、竹岡 裕子、陸川 政弘、藤田 正博

今回 RSC さんから ChemComm 賞をいただき、ありがとうございました。卒業まで残り僅かですが、今後も研究に励みたいと思ひます。



上宮 瑞央さん

# Report

## 36<sup>th</sup> ICSC, EMLG/JMLG Joint Conference 参加報告

同志社大学 理工学研究科  
博士後期課程 2年 藤井 香里

ICSC (International Conference on Solution Chemistry)は、IUPACの主催する溶液化学の国際会議です。最新の溶液化学研究を世界各国に広めるという目的のもと、開催国は毎回多種多様であることが特徴です。一方、EMLG/JMLG (European/Japanese Molecular Liquids Group) Joint Conference は 1981 年から現在まで 30 回以上開催されている、日本とヨーロッパにおける溶液化学の合同会議です。参加人数は毎年 100 人程度と比較的小規模ですが、主にヨーロッパ圏から溶液化学を軸とした多様な分野の研究者が 10 以上から一堂に集まる国際性に豊かな会議です。両会議では、イオン液体はもちろんのこと超臨界流体や水などの溶液をテーマに、静的・動的な物性を電気化学、環境化学、分析化学、物理化学、高分子化学、生物物理化学など幅広い観点から議論が行われます。本記事では 2019 年に参加させていただいた両会議への参加報告をまとめました。

昨年度の ICSC は、中国は西寧市にて、Solution Chemistry in action! というテーマのもと開催されました。西寧市は中国の中でもモンゴルに近い地域で標高も 2000m と高く(空気が薄いためか私は終始強烈な眠気に襲われていました)、日本では猛暑がふるう時期に秋口のような快適な気候でした。発表件数は口頭 62 件(うち招待講演などの特別講演が 32 件)、若手口頭 10 件、ポスター 96 件であり、私がこれまでに参加した国際会議の中で最も規模の大きな会議でした。今回は中国開催ということもあり、中国全土から数多くの研究者が集まっており(参加者の 8 割以上)、非常に活気に満ち溢れたお祭りのような雰囲気であったことが印象に残っています。口頭発表においてはイオン液体をはじめ、界面・コロイド、超臨界状態をふくむ高温・高压流体、計算化学など 9 つのセッションが設けられていました。どのセッションにおいても溶液化学における最新の基礎研究だけでなく、実社会での利用を見据えた応用研究も数多く見受けられました。

私は本会議にて 35 歳以下の若手研究者によるセッション(Youth Forum)の 10 件の中に選んでいただき、超臨界アルコール中における溶質・溶媒間プロトン移動ダイナミクスに関して発表を行いました。

私は本会議にて 35 歳以下の若手研究者によるセッション(Youth Forum)の 10 件の中に選んでいただき、超臨界アルコール中における溶質・溶媒間プロトン移動ダイナミクスに関して発表を行いました。



写真:ICSC にて口頭発表後

# Report

今回の会議は自身にとって初めての中国への渡航でした。日本語はもちろん英語もあまり通じない場所での学会発表で、不安な気持ちもありましたが、会場となった中国科学院塩湖青海研究所の方々に空港での出迎えから市内の案内まで、至れり尽くせり、とても親切にいただいたことが心に残っています。

9/8~13 にチェコ共和国のクナーホラにて開催された EMLG/JMLG Joint Conference では、中心街であるプラハから離れていることもあり観光地にはないヨーロッパののどかな街並みを味わうことができました。会場となった GASK(中央ボヘミア地域絵画館)までは石畳の坂道が続き、途中の広場では毎朝小さな市場が開かれるなど、その地に暮らす人々の生活を垣間見ることができました。会議では、口頭発表 43 件(うち特別講演 8 件)、ポスター41 件の発表がありました。また前述



した ICSC とは違って変わり、期間中すべての講演が一つの会場で行われ、全ての参加者が議論、交流を深めることができたように思います。また本会議では基礎的な研究が多くを占め、より詳細で深いところまで突っ込んだ議論がなされていたように思います。

私は本会議においてイオン液体の溶媒和に関してポスター発表を行ってきました。光解離反応を起こしうるジスルフィド化合物をプローブ分子として用い、光解離前後に溶質分子の極性・体積が大きく変化するのに伴って周囲のアニオン、カチオンがどのように配向するのかということ、超高速分光(時間分解蛍光、過渡吸収測定)と理論計算の両面から議論しました。分子動力学計算の内容を発表したのは本会議が初めてで、海外の理論の専門家に興味をもってもらえたことは自身にとって大きな実りでした。最終日に行われた懇親会ではポスター賞受賞者が発表され、イオン液体の Kerr 効果について発表した千葉大学の安藤君がポスター賞を受賞されました。おめでとうございます！



写真: EMLG/JMLG2019 懇親会にて

最後に、両会議に参加して、溶液化学という分野が網羅する領域は広く、電気化学、環境科学、高分子化学、生物物理化学など著者にとって普段馴染みのない分野に触れることができ、自身の研究の広がり意識することができました。それと同時に、自身の(基礎的な)研究の先にある社会や環境への貢献を常に考えて研究を進めていきたいと感じました。



# Overseas Experience

## Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, (FAU)でのポスドク経験

名古屋工業大学 産学官金連携機構  
特任助教 片山<sup>あきら</sup> 精

### ■はじめに

私は Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, (FAU)の Karsten Meyer 研究室に 2016.8 -2016.9 の一か月間留学した後、2018.4- 2019.3 の一年間ポスドクとして、水から水素への還元反応を電気化学的に触媒するウラン錯体の開発に従事していました。

Prof. Dr. Karsten Meyer は ACS Publications – Organometallics Associate Editor で、金属錯体化学、有機金属化学の分野で著名な先生です。ウラン錯体や小分子活性化反応など魅力的なテーマを推進されていたので、留学先として決めました。Meyer 先生は NHC-カルベン配位子を使った金属錯体でも顕著な研究成果を上げており、そこから派生してイミダゾリウム塩にも関するイオン液体の研究もされています。

### ■渡航準備

Prof. Dr. Karsten Meyer は、恩師である増田秀樹先生と知り合いで、博士後期課程 1 年次の一回目の研究留学 (2016.8-2016.9) は、増田先生に連絡を取って頂きました。名古屋工業大学は、FAU と学術交流協定を締結しており、留学先として手続きが楽でした。

短期留学の経験から、ポスドク先の候補として早い段階で決めていましたが、それでもやはりポスドク期間の渡航準備は手続きが大変でした。直接メールで連絡して了承を得ましたが、新しいポスドクを雇う余裕がないと伝えられ、フェローシップ獲得が条件となりました。若手研究者海外挑戦プログラム、海外学振に応募し、若手研究者海外挑戦プログラムに採択されたので、とりあえず行けることにはなりました。ただし、若手研究者海外挑戦プログラムは学生用の留学プログラムで、待遇(140万/年)がポスドクの基準とは程遠かったため、ビザ取得と FAU 学内の手続きで引っ掛かり、結局 Meyer 先生に足りない分を補填してもらい、ポスドクとしての雇用機会を頂きました。

### ■短期留学期間の研究生活(2016.8 -2016.9)

短期留学で研究室にお邪魔したときは、夏休み期間と重なっており、あまり研究という雰囲気ではありませんでした。一か月間しかないので、同世代の学生の配位子合成のお手伝いをしました。合成した配位子を[UIC(THF)<sub>3</sub>]に混ぜて錯体合成したところで時間切れとなりました。

研究環境は日本よりもスペースが広く、快適な空間が確保されていました。装置の性能に大きな差はないかと思いますが、技官の方がしっかりついており、メンテナンス、測定、解析などスムーズでした。ただし、技官の方が休みになると装置は使えなくなるので、不自由な面もありました。



# Overseas Experience

## ■ポスドク期間(2018.4- 2019.3)

アメリカ人の Douglas (写真中央)とアゼルバイジャン人の Sadig (写真下)と同時期にポスドクとして加入しました。Douglas は典型的なアメリカ人で、ハンバーガーとポテトとコーラが似合う男でした。毎週バーに行ってポスドクみんなでハンバーガーを食べに行っていました。Sadig は今まで出会った中で最もストイックな男で、高校時代に化学オリンピックで銀メダリストになるほどの化学好きで、Douglas と私よりも格段にハングリー精神があり、めちゃくちゃ実験していました。安全のため、7:00 am ~ 7:00 pm の間のみ研究活動が許可されてましたが、Sadig は無視して夜遅くまでやっていました。たまに事故を起こして非難を浴びていましたが、生き残るためにはやるしかないとなりふり構っていませんでした。建物の改修期間があり、不自由な時期が続きましたが、それでも1年後に Sadig の研究成果は *Angew. Chem. Int. Ed.* に論文が受理されていたので凄いと感じました。自分なりに研究を頑張りましたが、鳴かず飛ばずの苦しい時間を過ごしました。

Meyer 先生とは一週間に一回、居室でワインを一緒に飲んで色々なディスカッションしました。ワインを飲んでいないときは、仕事モードなので、良い実験結果無しでは気軽に話しかけれませんでした。ワインを飲んでいるときは本当に気さくな先生でした。ワインは Erlangen 近くのワイナリーで作られており、ラベルには先生の名前が記載されていました。Rotling (黒ぶどうと白ぶどうを発酵前に混ぜて造られたドイツのロゼワイン)は飲みやすく、本当に楽しい時間を過ごすことができました。Meyer 先生は几帳面な性格で、研究に美しさを求めています。論文を落とされることを本当に嫌う先生で、絶対に落とされないと思えるところまでやり切ると仰っていました。申請書も論文も片手で数えられるほどしか落とされた経験がなく、落とされたのも Science がダメだったから Nature に採択されたとかそういうレベルの話でした。自分の物差しをしっかりと見つこと、妥協せずに徹底的に突き詰めること、質の高さが大事だとアドバイスをして頂きました。



ポスドク期間には研究以外の事、特に進路についても頭を悩ませていました。思いの外、自身が成長している実感がなく、頑張らないといけないのに惰性で研究してしまっているような何とも言えない精神状態でした。学生時代と同じ分野を選択してしまったこと、研究が上手いかわからない焦り、経済的不安もありました。もう少し粘ろうという気持ちと、分野を変えた方が良いかもという葛藤が春先から始まりました。残念ながら、この年もフェローシップを獲得することが出来なかったため、次年度は国内に戻らざるを得ない状況になり、出身の研究室で研究員をさせて頂くことになりました。帰国後に、産学官金連携機構の特任教員の公募を知り、研究者の道を諦める覚悟が必要で相当悩みましたが、応募することにし、採用して頂いて現在に至ります。

## ■おわりに

海外でポスドクする前は全く予想していなかった人生を歩み始めていますが、物凄く充実した楽しい日々を送っています。駆け出したばかりで産学連携活動について語ることは出来ませんが、自分の色を出せるような活動をしていきたいと考えています。泥臭い海外研究経験例の1つとして参考にして頂けると幸いです。

# Laboratory

## 研究グループ紹介

～産業技術総合研究所 コンパクトシステムエンジニアリンググループ～

産業技術総合研究所 材料・化学領域 化学プロセス研究部門  
研究グループ長 金久保 光央

### 【はじめに】

産総研はつくばがメインの研究拠点となりますが、各地域にブランチとなる研究所があり、東北地方では宮城県仙台市にある東北センターと 2011 年の震災後に福島県郡山市に新設された福島再生可能エネルギー研究所があります。私の所属する東北センターは、仙台駅から楽天イーグルスのホームグラウンドとなるスタジアムを右手に通り過ぎ、約 5 km ほど東(太平洋側)に向かった場所にあります。仙台駅西側の旧城下町からなる市街地とは少し異なり、周囲は物流倉庫や市場、工場などに囲まれた産業地域に位置しています。東北センターは、1928年に商工省・工芸指導所として設立され、通産省・工業技術院・東北工業技術研究所時代を経て、2001年に独立行政法人産業技術総合研究所として再編され、その後国立研究開発法人となり、現在に至っています。2001年の独法化後は化学系の研究ユニットが中心となり、化学産業やものづくり産業における低環境負荷技術の研究開発などを主に進めています。東北センターは常勤職員が約 50人、契約職員を併せても総勢 150人程度と、産総研の中では小規模のブランチになりますが、大学の一学科程度の規模で、全員の顔を良く見渡せる、程良いサイズの組織と感じています。

### 【研究グループ紹介】

現在、東北センターには研究ユニットとして化学プロセス研究部門 (<https://unit.aist.go.jp/cpt/index.html>)があり、材料・プロセスの機能化による化学ものづくりへの貢献を目的として、化学プロセスイノベーションの推進を図っています。研究部門は8つの研究グループから構成され、そのうちの5つが東北センターに、3つがつくばセンターに設置され、密接に連携を保ちながら研究活動を行っています。

私の所属するコンパクトシステムエンジニアリンググループは、以下の4つのコア技術に着目して研究開発を進めています(図1参照)。

#### (1) グリーン溶媒利用技術

環境への負担が大きい有機溶媒の代わりに、高温・高圧の水や CO<sub>2</sub>、不揮発性のイオン液体などを積極的に利用して、低環境負荷で省エネルギーの分離精製プロセスや材料合成・化学反応技術などの開発を行っています。

#### (2) 特異反応場機能化技術

グリーン溶媒の機能を最大限に活用すべく、マイクロミキサーなどの反応器や高温高圧装置の設計・製作、また、イオン液体などの機能材料を分離膜モジュールなどに部材化する技術

# Laboratory

開発を行っています。

### (3) 特異場制御計測技術

グリーン溶媒中の新しい現象や機能の解明、また、高精度のエンジニアリングデータの取得を目的として計測技術の開発を行っています。特に高温・高圧の流体をその場観察するための分析装置類は充実しており、マイクロ特性解明からマクロ物性推算ができるように随時アップデートを図っています。

### (4) 予測・診断技術の導入

以上の研究開発を効率的に進めるために、計算機実験手法の導入を進めています。分子動力学シミュレーションによる反応場解析、プロセスシミュレーションによるエネルギー計算、機械学習による予測診断などに積極的に取り組み、研究開発の速度向上を目指しています。

現在、研究グループの常勤職員は私を含めて5人で、2人が主に高圧CO<sub>2</sub>を利用した研究開発に、3人がイオン液体を用いた研究開発に取り組んでいます。化学工学系の出身者が多いですが、私のように理学系出身の者もあり、専門は幅広くなっています。また、研究開発の内容が多岐に渡り、外部との共同研究により随時変更が生じるため、熟練した技術補助員のサポートが必要不可欠となっています。時期により異なりますが、民間企業からの産学官来所者、近隣大学からの技術研修生、産総研特別研究員(ポスドク)、技術補助員などを含めて、およそ20人前後で研究活動を行っています。産総研のミッションとして、産業や社会に役立つ技術開発や橋渡しを求められることが多くなっていますが、萌芽的な基礎研究から実用化に近い技術まで、様々なフェーズの研究開発を幅広く進めているのが研究グループの特徴と言えるかと思います。

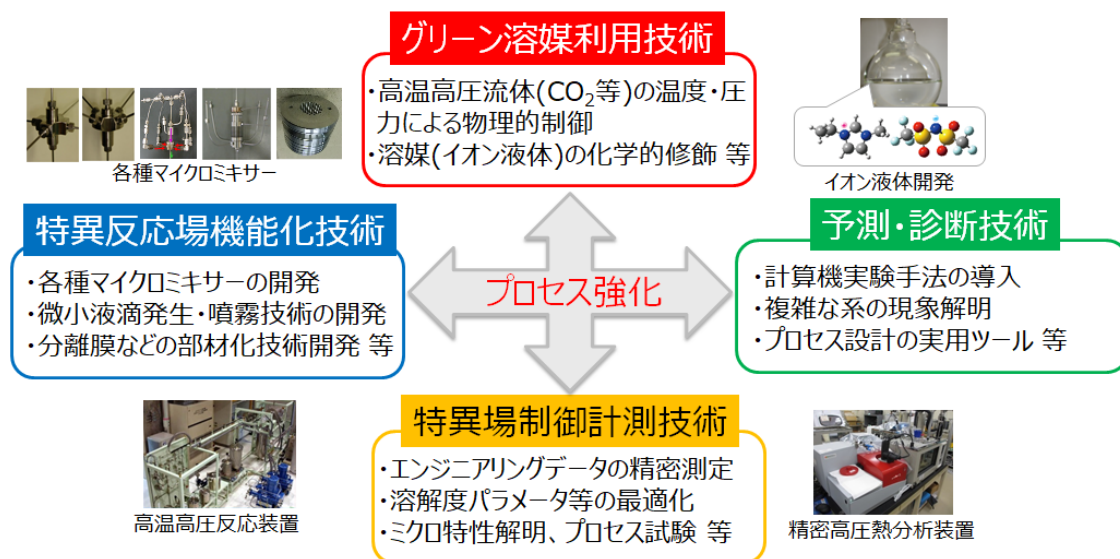


図1 研究グループで取り組んでいる研究内容

# Laboratory

## 【イオン液体に関する研究紹介】

本節では、イオン液体との出会いから、これまで取り組んできた研究を簡単に振り返り、研究紹介とさせていただきます。記憶が少し曖昧なところではありますが、私が“ionic liquids”というキーワードに最初に出会ったのは1998~1999年頃となります。当時は、超臨界流体の研究開発に取り組んでいて、1999年にProf. Joan F. Brenneckeの“Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>”がNatureに掲載されたことを覚えています(隣の記事が生物系のもので、ハタオリドリ(weaverbirds)の写真が掲載されていてやや怖かった)。その翌年の2000年にAtlantaで開催された超臨界流体の国際会議(5<sup>th</sup> ISSCF)でJoanの講演を聞き、彼女と熱心に議論をしたのを覚えています。講演内容はイオン液体からの不揮発性物質の超臨界CO<sub>2</sub>抽出に関するものでしたが、イオン液体とCO<sub>2</sub>の相図(圧力 vs. CO<sub>2</sub>飽和溶解度曲線)が印象的で、濃厚電解質溶液であるイオン液体に非極性(四極子モーメントはもつ)のCO<sub>2</sub>が多量に溶解することを不思議に感じ、たいへん興味を持ちました。当時、高圧条件でCO<sub>2</sub>を有機溶媒に物理吸収させて貧溶媒化して微粒子を合成する研究(ガス貧溶媒化法)が盛んで、有機溶媒中ではCO<sub>2</sub>溶解に伴い液相の体積が著しく膨張することが知られていました。一方、イオン液体中ではCO<sub>2</sub>が多量に吸収されるのにもかかわらず、体積膨張が極めて小さいという特徴的な現象が見出されました。一般に有機溶媒中ではCO<sub>2</sub>溶解に伴い溶媒間の分子間相互作用が喪失し、CO<sub>2</sub>リッチな溶液へと連続的に変化すると考えられています。ところが、イオン液体中ではカチオンとアニオンとの静電相互作用が強く支配的なため、CO<sub>2</sub>はイオン液体中の空隙に入り込むように吸収され、飽和条件に到達するとCO<sub>2</sub>リッチな溶液へは転じないことが示されました。これらの結果は、イオン液体の単位体積当たりのCO<sub>2</sub>吸収量の向上をもたらすもので、難燃性かつ不揮発性の特長と併せて、CO<sub>2</sub>吸収分離プロセスの新しい物理吸収液として注目されました。そのような研究背景を踏まえ、西川先生を代表とした科研費・特定領域研究で、イオン液体のCO<sub>2</sub>吸収機構の解明に取り組ませていただきました。特定領域研究を通して、イオン液体を専門とした先生や研究者の方々と関係を持つことができたことは、その後の研究活動を拓けるのにとっても有意義でした。また、併行して、NEDOの国際プロジェクト(共同研究先:Prof. J. F. Brennecke)やRITEとの共同研究により、イオン液体のCO<sub>2</sub>物理吸収液としての実用性について様々な観点から検討を行いました。当時は、次々と新しいイオン液体が提案され、それらの評価やオリジナルのイオン液体の開発に忙しかったですが、ワクワクしながら研究を進めていた記憶があります。ところで、私は学生時代は電気化学分析の研究室に所属し(とはいえ、錯体溶液化学が専門で電気化学分析は一通り触れた程度ですが)、室温熔融塩はグローブボックス中で取り扱う物質という印象を持っていましたが、空気や水に安定なイオン液体が広く利用されるようになっていて関連技術の進歩を強く感じました。

2010年に牧野貴至氏が研究グループに加わり、イオン液体のCO<sub>2</sub>吸収特性に関する研究が加速しました。イオン液体のカチオン側鎖にCO<sub>2</sub>-親和性が高いと考えられるエーテル基やエステル基を導入したり、類似構造をもつ非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体を比較したりと、熱力学な観点から系統的に研究を進めました。一般にイオン液体へフッ素原子を導入するとCO<sub>2</sub>



# Laboratory

吸収量が向上しますが、実際に吸収エンタルピーが小さくなることを実験的に確認しました。一方で、イオン液体における CO<sub>2</sub> の溶解では、エンタルピー的な寄与よりもエントロピー的な効果が大きく、例えば、[B(CN)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> はフッ素を含まないものの電荷の分散が大きく、高い CO<sub>2</sub> 吸収量を示すことが見出されています。また、アンモニアなどの塩基性ガスや炭化水素系の VOC ガスなどへも拡張して、イオン液体の特徴や優位性を明らかにし、研究を展開しました。

物理吸収法は高圧や高濃度の CO<sub>2</sub> 発生源を対象とした CO<sub>2</sub> 分離回収に適していますが、低濃度の CO<sub>2</sub> 発生源では化学吸収法が有用となります。そこで、CO<sub>2</sub> 化学吸収機能を付与したイオン液体の開発に取り組みました。イオン液体はそのものが溶媒ですので、CO<sub>2</sub> と反応する基質濃度を高くでき、CO<sub>2</sub> の吸収量を向上できます。一方で、イオン液体は CO<sub>2</sub> を化学吸収する反応場として優れ過ぎているため、高温でも CO<sub>2</sub> 吸収量が高く(高温での CO<sub>2</sub> 放散量が乏しく)、温度スイングにより CO<sub>2</sub> 回収量を上げることがなかなか困難でした。その中でも、酢酸イミダゾリウム塩は CO<sub>2</sub> と反応してカルベン型の双性イオンを生成し、CO<sub>2</sub> 吸収量の温度依存性が良好なことが分かりました。一般に CO<sub>2</sub> 化学吸収液は CO<sub>2</sub> 吸収に伴い粘度が高くなることが課題ですが、酢酸イミダゾリウム塩は、カルベン型の双性イオンの生成と同時に、脱離した 2-位のプロトンが酢酸アニオンに戻って酢酸が再生され、粘度がほとんど変化しないというユニークな特徴を示します。さらに、室温での CO<sub>2</sub> 吸収量が高く、狭い温度範囲で CO<sub>2</sub> を放出できるイオン液体として、ポリアミンと強酸とからなるプロトン性イオン液体を見出しました。それらについては、本サーキュラーの No.8 で TOPICS として紹介していますので、そちらをご参照いただければと存じます。また、イオン液体を CO<sub>2</sub> の化学吸収液として用いることで、宇宙船や高層ビルなど密閉空間の極低濃度 CO<sub>2</sub> (~4000 ppm) を分離回収し、100°C 以下の温和な温度で吸収液を減圧再生できることを明らかにしました。近年、大気から CO<sub>2</sub> を直接分離する技術 (Direct Air Capture) が注目を集めていますが、イオン液体は有望な一つの手段になり得ると考えています。これまで、様々なイオン液体の研究開発が進められ、従来のアミン水溶液よりも優れた CO<sub>2</sub> 吸収特性を示すイオン液体が提案されています。それらに加え、イオン液体の CO<sub>2</sub> 吸収特性やメカニズムの探求を通して、非水系の溶媒中における“CO<sub>2</sub> chemistry”が著しく進んだことは、イオン液体の研究ソサエティーによる貢献が大きいと感じています。

2016 年に新たに河野雄樹氏が研究グループに加わり、イオン液体の水や水蒸気の吸放出制御技術や酸触媒機能を有したイオン液体の開発にも力を入れるようになりました。イオン液体の親水性や酸触媒機能を制御することで、低温でもアルコールとカルボン酸のエステル化反応の効率を向上できることを見出しました。一般にアルコールとカルボン酸のエステル化は、酸触媒で進行する脱水縮合反応ですが、系内に水が共存すると逆反応が起こり、反応転化率が低下してしまいます。通常は、硫酸などの酸触媒存在下で、100°C 以上に加熱して水を蒸発除去して反応転化率を高めますが、加熱にエネルギーコストが掛かる、高温のため副反応が起こる、などの課題が挙げられていました。酸触媒機能に富んだ親水性のイオン液体を触媒かつ溶媒として用いることで、イオン液体中に副生成物の水を保持した状態で生成物のエステルを相分離し、低温で

# Laboratory

も平衡反応を促進して高い反応転化率を達成可能なことが分かりました。当初は、イオン液体触媒が反応原料のアルコールやカルボン酸と均一溶液を形成した方が反応速度や収率の向上に有効と推察していましたが、イオン液体触媒は反応原料と相分離していても触媒活性が高いことが明らかになりました。イオン液体触媒と有機相の界面における構造制御が重要と考え、新たなイオン液体触媒の分子設計に取り組んでいます。

現在、研究グループでは、イオン液体あるいは前駆体のアミン化合物からなる非水系吸収液を用いた CO<sub>2</sub> 分離回収技術の開発、イオン液体を機能素材とした高性能 CO<sub>2</sub> 分離膜の開発、イオン液体を用いた CO<sub>2</sub> の有用化合物への変換技術の開発、イオン液体を触媒とした化学反応システムの開発、などに取り組んでいます。

## 【おわりに】

仙台は「杜の都」と呼ばれる通り、街路樹が豊富で、広瀬川も街中を横切り、美しい街並みの都市です。東北と言うと、雪が多くて寒い印象を抱きがちですが、仙台は太平洋側のため大雪が降ることはほとんど無く、夏も比較的涼しく暮らしやすいです。私が仙台に着任した当時から、笹かま、牛タン、海産物や東北の地酒は有名でしたが、その後も、ずんだ餅、マーボー焼きそば、せり鍋などを仙台オリジナルとして発信しようと努力しているようです(余談ですが、仙台では回転寿司や冷やし中華は仙台発祥とされています)。是非、ご当地自慢の美味しいものをお試しにお越しいただき、研究所にもお立ち寄りいただければ幸いです。なお、動機は不純かもしれませんが、研究はもとより、美味に惹かれたポスドクや技術研修の方々も歓迎ですのでご連絡いただければと思います。

最後になりましたが、本項でご紹介した研究成果の多くは、外部の諸先生方との共同研究に依るものです。紙面の都合上、記述できませんでしたが、この場をお借りして心より感謝し、今後ご協力をお願い申し上げたいと存じます。

# 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

■2020年度イオン液体研究会■ (担当:新潟大学)

日時:2020年7月16日(木) 10:25-17:00

会場:東京工業大学キャンパス・イノベーションセンター 国際会議室

〒108-0023 東京都港区芝浦 3-3-6 <http://www.cictokyo.jp/index.html>

懇親会:17:30-19:30(予定) 会場:未定

### プログラム

- |             |   |
|-------------|---|
| 10:25-10:30 | 開会の挨拶   |
| 10:30-10:15 | 獨古 薫(横浜国立大学)<br>非ワルデン的イオン伝導を示す溶液の基礎物性と電池への応用  |
| 11:15-12:00 | 芹澤信幸(慶應義塾大学)<br>電気化学反応に伴う電極/イオン液体界面近傍での局所物性変化 |
| (休憩)        |   |
| 13:30-14:15 | 本林健太(名古屋工業大学)<br>イオン液体の電極界面構造:電位応答と電気化学反応への影響 |
| 14:15-15:00 | 西 直哉(京都大学)<br>イオン液体の電気二重層構造:実験とシミュレーション       |
| (休憩)        |   |
| 15:15-16:00 | 篠田 渉(名古屋大学)<br>濃厚電解質溶液中のイオンダイナミクス:分子動力学法による検討 |
| 16:00-16:45 | 邑瀬邦明(京都大学)<br>超濃厚電解質水溶液を用いる電析プロセス             |
| 16:45-17:00 | 閉会の挨拶・イオン液体研究会 2020年度総会                       |
| 17:30-19:30 | 懇親会   |

■第11回イオン液体討論会■ (担当:学習院大学・東京工業大学)

日程:2020年11月19日(木)~20日(金)

場所:学習院大学 学習院創立百周年記念会館

# Announcement

## 関連国際会議

2020年 電気化学秋季大会 (PRiME2020: 第8回日米合同大会)

日時: 2020年10月4日(日)~9日(金)

場所: ハワイ コンベンションセンター(ハワイ・ホノルル)

<https://www.electrochem.org/prime2020>

(中止)

イオン液体に関するオーストラリア会議(ASIL-9)

9th Australasian Symposium on Ionic Liquids

2020年5月5日~7日、メルボルン、モナッシュ大学で開催予定 → 中止

(延期)

イオン伝導性高分子国際会議(ISPE-17)

2020年6月28日~7月2日、カナダ、ナイアガラの滝近くの会場で開催予定を1年延期。

開催場所は変更しない予定。



# Editorial Note

## ■編集後記

皆さま、お元気でお過ごしでしょうか。コロナウイルスが世界的に流行しており、ただただ皆さまの健康を祈るばかりです。本年のイオン液体研究会・討論会についても無事に開催できることを願っております。

さて、サーキュラー14号でも充実した内容を掲載することができました。やや偶然になりますが、防衛大の吉村先生・竹清先生と産総研の金久保先生からそれぞれCO<sub>2</sub>吸着のお話をいただきました。異なる切り口からのCO<sub>2</sub>吸着をお楽しみいただければ幸いです。今後、そういったトピックを限定した特集号のような企画をやってみるのも面白いかもしれませんね。「電気化学」限定、あるいは「疎水性イオン液体」限定、「無機アニオン」限定、「長鎖アルキルカチオン」限定などなど、面白い(ニッチな?)特集があるかもしれません。それと、京大の北田先生が取り上げていた「イオン液体サーキュラーが学生に認知されていない」という問題はすみやかに対処すべきものであると思います。お金を掛けずに広報していく方法を考えたいと思います。

最後に、私がサーキュラーに関わって6号目となりました。任期を折り返したところですが、これからも頑張っていきたいと思います。今後ともどうぞよろしく願いいたします。

(金沢大学 黒田 浩介)

## ■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・准教授)

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](mailto: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。