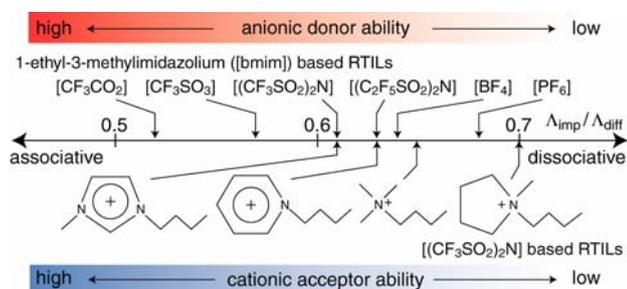


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-5. イオン液体
小項目	3-5-1. イオン液体のイオン性

概要（200字以内）

イオン液体はイオンのみからなる液体とされるが、そのイオン性は構成するイオン構造によって大きく変化する。イオン液体の電気伝導度から求められるモル導電率と、PGSE-NMR から測定されるカチオンおよびアニオンそれぞれの拡散係数から求められるモル導電率の比 ($\Lambda_{imp}/\Lambda_{diff}$) は、イオン液体のイオン性（自己解離性）を示すパラメータになるとの提案がなされ、構造とイオン性の相関が明らかになってきている。



現状と最前線

プラスとマイナスのイオンからできている物質は、NaCl に代表されるように室温で固体であることが多い。しかし近年、カチオンとアニオンを適切に分子設計して作るとその融点が著しく低下し、室温で液体となることが広く知られてきた。このイオンのみからなる液体、すなわちイオン液体(常温溶融塩とも呼ばれる)は、水でも無い、有機溶媒でも無い、新しい液体(溶媒)として注目されている。それは、イオン液体が、液体でありながら蒸気圧が無視できるほど低く、蒸気がでないので難燃性、また、耐熱性が高く極めて広い温度範囲で安定な液体状態をとり、化学的にも安定で、イオン伝導性も高いといった特徴をもつからである。

イオン液体は、確かに化学式で書けばイオンからなる液体であり、またそのイオン導電率を測定してみると、電解質溶液並に高くイオン解離していることが分かる。しかし、もしそうだとすればどうして溶媒無しでイオン解離できるのであろうか？この素朴な疑問に答えるためにはイオン液体の解離性を定量化する必要がある。現在、イオン液体のイオン導電率測定と磁場勾配 NMR 測定から得られるモル導電率比が「イオン液体のイオン性（自己解離性）を表すパラメータ」になり得るという観点からの研究が進められており「イオン液体とは何か？」という疑問へのアプローチがなされている。

イオン液体を形成する代表的なカチオンとアニオンの構造は、イオンサイズが比較的大きく、かつカチオンの正電荷、アニオンの負電荷がイオン全体に分散している構造であることが多い。通常、塩のイオン解離には、カチオン-アニオン間のクーロン力に匹敵するイオン-溶媒間の強い相互作用が必要である。カチオンの性質を電子対受容性の指標であるルイス酸性、アニオンを電子対供与性を示すルイス塩基性でスケールすると、典型的イオン結晶のようにカチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性の双方が強い場合、カチオン-アニオン間に相互作用が強く働くため、水のように双方のイオンに配位できるような溶媒を用いない限りイオン解離は一般に困難となる。一方でカチオンのルイス酸性とアニオンルイス塩基性の双方が極めて弱い組み合わせでは、溶媒との強い相互作用なしに解離できる。この中で融点が低く、自己解離しているものが典型的イオン液体と考えられる。

イオン液体中ではどの程度のイオンがイオンとして振舞っているのだろうか？イオン液体は、構成イオンが有機物でできていることが多く、イオン性のみならず、分子性も有している。このイオン性と分子性の競合がイオン液体の性質を決めていると予想される。このモル導電率比から定量化されるイオン液体の「イオン性」（自己解離度）は、典型的なイオン液体ではおよそ50-80%となり、残りはイオン会合体や凝集体（イオンクラスター）というように、電気伝導に寄与しない形で存在することになる。しかし、イオン伝導に寄与するイオンと寄与しないイオンはNMRの時間尺では区別できず、それらの交換も早いと推察される。イオン液体のイオン性は、アニオンのルイス塩基性やカチオンのルイス酸性の変化に伴う、クーロン相互作用や水素結合性の変化、またカチオン中のアルキル鎖の導入によるファンデルワールス相互作用の変化に大きな影響を受けることが分かって来ている。

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

イオン液体のイオン性を支配する因子の解明。よりイオン性の高いあるいは低いイオン液体の具体的提示。アプロティックなイオン液体だけでなく、プロティックなイオン液体を含めた性質の理解。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

電解質溶液からイオン液体までを繋ぐ、イオン性の液体の性質を俯瞰的理解する概念の提出。イオン液体ならではの独自の電解質設計論の提案と実証。

キーワード

イオン液体、イオン性、導電率、イオン拡散係数、ルイス酸性、ルイス塩基性

(執筆者： 渡邊 正義)