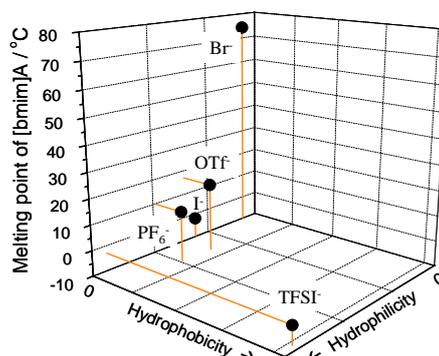


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

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	3-5-5. イオン液体の水溶液化学(イオンの親水性および疎水性)

概要 (200字以内)

イオン液体(IL)を構成する各イオンはその水との係わり方から、ほとんどが疎水・親水両性を備える両親媒的である。Koga らが開発した1-プロパノールを使った微分熱力学的プロービングの方法によれば、それぞれ疎水性・親水性の強さが別々に見積もることができる。その疎水・親水性のスケールと[BMIM]⁺と各陰イオンからなるILの融点を図Aにしめす。疎水・親水性が強いものほど融点が低いらしい。

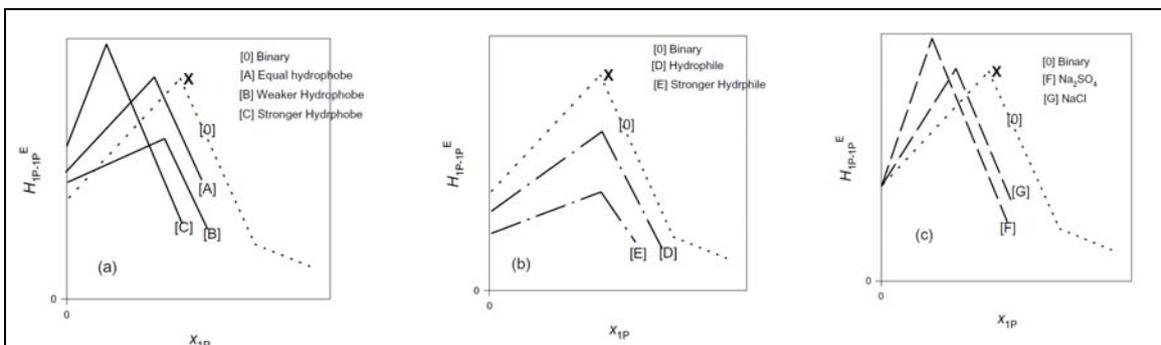


図A 疎水・親水性スケールとILの融点⁵

現状と最前線

イオン液体(IL)と水との混合液は元のものより、グリーン溶媒としての機能が拡大されるだろう。そのために混合物の物性とくに熱力学量が必要となる。Koga 等は新しく開発した微分的溶液熱力学の立場から、¹従来の熱力学量より微分の次数の高い、Gの二次・三次微分量を求め始めた。²(本物理化学レポート3.4.「溶液論における微分熱力学の展開」参照) これら高次微分量が与えられると水とILの混ざり方の詳細が分子レベルでわかる。一般の溶質と同様に¹その濃度領域によって質的に異なる三つの混ざり方があることが判った。²

一方、何故イオン凝集体であるのに融点が低いのか? ILの構成イオンは点電荷ではなく、ある有限の広がりを持ち且つ電荷が必ずしも局在していないからだといわれるが、一歩進めた定量的な議論はこれからである。色々な手法で解答を得る努力が払われているが、ここでは、ILイオンが水とどう係わるかを調べその係わり方の質的・量的な違いとILの融点の関係を求めつつある努力を述べる。この関係の仕事は口頭⁴やポスター発表⁵に限られている。Koga等の開発した1-プロパノール(IP)プロービングの方法を使う。方法論の詳細はモノグラフ¹にゆずる。下図B, C, Dに於いて、三成分系—IP-テストサンプル-H₂O中のIP-IP間のエンタルピー的相互作用 $-H_{1P-1P}^E$ (三次微分量)—を求める。テストサンプルの無い二成分系IP-H₂Oでは H_{1P-1P}^E のモル分率依存性は下図で[0]と示したように、山型の異常を示す。もしテストサンプルが共存すると、その性格によって、山型の異常は上下・左方に動く。下図のように、その動きかたから、テストサンプルが疎水的(B)か、親水的(C)かがわかり、その単位モル分率あたりの動かし方から、それぞれ疎水・親水性の強さが比較できる。Na⁺とCl⁻は水和中心(D)



図B 疎水基の影響

図C 親水基の影響

図D 水中心の影響

Reproduced with permission from *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 1347 (Y. Koga et al.), Copyright (2006), The Chemical Society of Japan.

で、それぞれ数個の H_2O 分子を水和するが、水和圏外の H_2O にはなんらの影響も与えない。¹ そこで、IL 特有の陽イオンの塩化物や IL 陰イオンのナトリウム塩をテストサンプルとして上記の IP プロービングの方法により、それぞれの IL イオンが疎水的か親水的か、またその強さを見積もることが出来る。1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、[BMIM]⁺ は疎水性と親水性を併せ持つことが判っている。³ 一方 IL 陰イオン、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻ (OTf)、および(CF₃SO₂)₂N(TFSI)らの Na 塩に応用して、各イオンの疎水性・親水性の強さを、別々に見積もることができた。^{4, 5} かくして得た疎水性・親水性のスケールと、[BMIM]⁺ 対イオンからなる IL の融点の3次元のグラフが図Aである。⁵ 親水・疎水性がそれぞれ強いものほど融点がひくくより IL 的である。上記設問に対する解答に一歩近づいた。

Ref: (1) Y. Koga, "Solution Thermodynamics and its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach.", Elsevier (2007).

(2) H. Katayanagi, et al., *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19451 (2004).

(3) K. Miki et al., *J. Phys. Chem. B*, **109**, 9014 (2005).

(4) H. Kato et al., *42nd Conf. Calor. Therm. Anal.*, **2C1220**, Oct 8, 2007, Kyoto.

(5) H. Kato et al., *2nd Open Symposium, "Science of Ionic Liquid" P6*, Nagoya, Feb.2, 2007.

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： IL-H₂O について二次・三次微分量のデータを蓄積する。ILの多数の陽イオンについても疎水・親水性の強さの尺度をさだめる。陽イオン・陰イオンからの総合的疎水・親水性のスケールをもとめ、図Aに相当するプロットをつくる。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題： 1-プロパノールの代わりにより親水的なもの、たとえばグリセロールを同様にプローブに使い図Aに相当するプロットをつくる。

キーワード

IL-H₂O系の二次・三次微分熱力学量、1-プロパノールを使った微分熱力学的プロービング、ILイオンの疎水・親水性、ILは何故液体か？

(執筆者： Koga, Yoshikata)