

イオン液体の基礎(第2回) ～イオン液体の特徴と合成法～

京都大学 工学研究科
邑 瀬 邦 明

1. はじめに

この誌上セミナーは、イオン液体(ionic liquids)について知り、できればそれを使ってこれから何かを試みたいという方に向けて、イオン液体の歴史や特徴や、その応用研究についての基礎情報を提供することを目的に書いている。前回はイオン液体とは何かといった定義に始まり、その構造と名称や略称、ならびに熔融塩からイオン液体に至る歴史を概観した。今回は、イオン液体に見られる主な特徴を、水や分子性の有機溶媒と対比しつつ解説する。また、イオン液体の合成法や入手先についても述べる。

今日、単に「イオン液体」といえば、陽イオンと陰イオンのみからなる、融点がおおむね100℃以下の物質群を指す。しかし、かつてのionic liquidsの定義は実はもっと広がった。例えばInmanとLoveringの編による“Ionic Liquids”という洋書が1981年に出版されているが、そこには濃厚な電解質水溶液に関する総説も多数掲載されている¹⁾。今日の定義では、これはイオン液体ではない。また、著名な電気化学の教科書であるBockrisの“Modern Electrochemistry”(1970年)の第1巻第6章はIonic Liquidsとなっているが、ここの主題は無機の高温熔融塩や熔融酸化物(熔融スラグなど)である²⁾。この誌上セミナーで扱うのは、あくまでも有機陽イオンに陰イオンを組み合わせた現在の定義のイオン液体である。

2. イオン液体に特徴的な性質

イオン液体がもつ特徴として、どの文献にも必ずといってよいほど以下のような項目が列挙されている。

- ・ 高い熱的安定性(化学的安定性)をもつ [燃えにくい]
- ・ 難揮発性である [蒸気圧がきわめて小さい]
- ・ 高いイオン導電率をしめす
- ・ 電気化学的安定性が高い [広い電位窓をもつ]
- ・ 疎水的なものと同親水的なものがある

しかし、まず断っておかねばならないが、これらはよくみられる特徴を並べたにすぎず、例外も数多くあるという点である。例えば電析プロセスや電池への応用を考えた場合、イオン液体の広い電位窓(electrochemical window)は魅力的である。だが、どのイオン液体も電位窓が広いわけではない。電位窓が狭い、電気化学的に還元(あるいは酸化)されやすいイオン液体もある。本節では、例外

もあることを認識していただいた上で、イオン液体にみられる特徴を述べていくことにする。

2.1 粘性と密度

イオン液体は水や有機溶媒に比べて一般に粘性が大きい。物質の粘性(ねばりの度合い)にはその物質を構成している分子やイオンの動きやすさが反映されている。分子やイオンの動きやすさには、分子やイオン同士の相互作用が大きく関係している。イオン液体はイオン性物質のため、陽イオンと陰イオンの間には大きなクーロンのイオン間相互作用がはたらく。1価の大きなイオンを設計することでイオン間相互作用を弱くし、室温でも液体になるように仕向けているのがイオン液体であると前回述べた。とはいえ、イオン間相互作用はちゃんと残っており、それは水や有機溶媒などの中性分子にはたらく分子間力(水素結合、双極子相互作用、ファンデルワールス力など)よりも大きい。たとえば、水の粘性率は温度25°Cで0.89mPa s(=0.89cP)である。これに対し、筆者が研究でよく使っているC₂mim-Tf₂NやN_{6,1,1,1}-Tf₂Nは同じ温度でそれぞれ28mPa sおよび153mPa sである(イオン液体の略称は前稿の図1を参照)。C₂mim-Tf₂Nはイオン液体としては比較的low粘性の部類に入るが、それでも水の10倍以上の粘性をもつ。イオン液体の粘性は、水や有機溶媒より2桁大きいのが普通である。

イオン液体のこのような粘性は、陽イオンのアルキル基の長さにも関連しており、同じ温度で比較した場合、アルキル基が長くなるとともに粘性は増大する。たとえば、C₄mim-Tf₂N、C₆mim-Tf₂N、C₈mim-Tf₂Nの粘性率(25°C)はそれぞれ50、70、90mPa sである。これはアルキル基同士にはたらくファンデルワールス相互作用の結果である。前稿で述べたように、イオン液体の陽イオンがもつ長い直鎖アルキル基には、「しっぽ」のような運動性があり、イオン液体の結晶化を阻んで融点を下げる役割を担っている。長いアルキル基は、融点以下でも結晶化せずに長期間にわたって安定な過冷却状態やガラス状態となったり、液晶や柔粘性結晶といった中間相を発現するといった、イオン液体が示す特徴的な相挙動の原因でもある。余談だが、上記のN_{6,1,1,1}-Tf₂Nの粘度は25°Cでの実測値である。N_{6,1,1,1}-Tf₂Nの融点は28°Cなので(表2参照)、25°Cでは過冷却液体の状態である。N_{6,1,1,1}-Tf₂Nは粘度測定が普通にできるくらい、過冷却状態が安定ということである。実際、N_{6,1,1,1}-Tf₂Nは気温20°Cの実験室に保管していても凍る(固化すること)はまずない。こうしたイオン液体の特異な相挙動は、分子動力学の格好の研究対象となっているが、「めっき技術」の読者の興味とあ

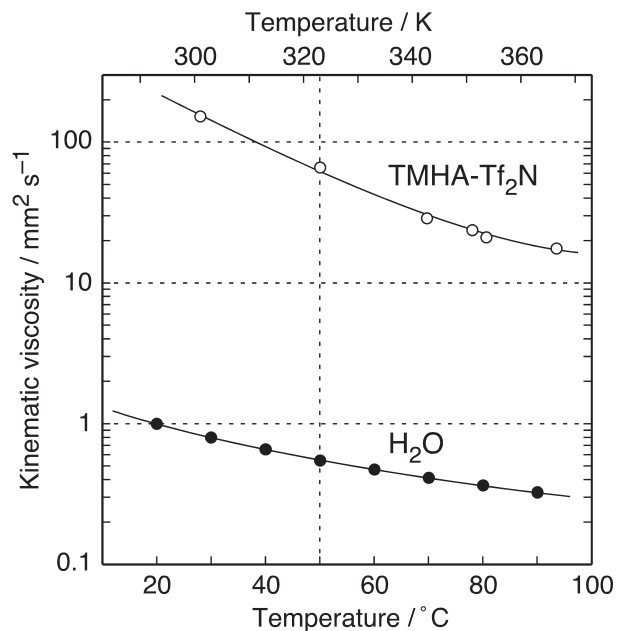


図1. 水およびイオン液体N_{6,1,1,1}-Tf₂N(N_{6,1,1,1}⁺=TMHA⁺)の動粘度の温度依存性

まりに離れてしまうため、ここでは述べない。興味のある方は成書³⁾をご覧ください。

イオン液体の高い粘性は、イオン液体の用途によっては大きな障害となる。電池や電析のような電気化学プロセス向けの溶媒としてイオン液体を使った場合、溶媒に溶かした金属イオンの拡散(すなわち「動き」)が遅くなってしまふ。拡散が遅ければ金属イオンが電極/電解液界面に供給されにくくなり、電気化学反応が拡散律速になりやすい。水溶液系における金属イオンの拡散係数は室温付近で $10^{-5}\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$ 台であることが多いが、イオン液体中では同じ温度で $10^{-7}\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$ 台にもなる。さらに、分の悪いことに、イオン液体に金属塩を溶かすこと自体が、電解液の粘性を高めてしまふ。金属イオンやその対イオンが、イオン液体を構成するイオンとの間にクーロン相互作用をもち、イオン同士をひきつける「糊」の役目をするためである。このイオン間相互作用は金属イオン種の拡散にも当然影響し、電荷数の大きなイオンほど、イオン液体中での拡散は遅くなる。Katayamaらは、4つの金属錯体 $[\text{FeCl}_4]^-$, $[\text{FeCl}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ の $\text{Pyr}_{1,4}-\text{Tf}_2\text{N}$ 中の拡散係数を測定し、陰イオンの電荷数が大きくなるとともに拡散が遅くなることを示している⁴⁾。裏を返せば、イオン液体に溶けている中性の分子は相互作用が相対的に小さい。あとで述べるように、小さな中性分子ではイオン液体中でも拡散が速いことがある。

イオン液体の粘性は、イオン液体の温度を高くすることで一般に改善される。図1は水とイオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ の動粘度の温度依存性を示したものである。温度 $90\sim 100^\circ\text{C}$ において、 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ の粘性は室温の1/10にまで下がる。すなわち、 100°C あるいはそれ以上の温度での用途であれば、イオン液体の高い粘性を気にせずすむといえる。筆者がCu-Sn合金形成⁵⁾など、温度 100°C 以上の中低温プロセスにイオン液体を用いている理由の一つはそこにある。イオン液体が室温でも液体であるからといって、室温での用途にこだわる必要はないと筆者は考える。図2は硫酸銅水溶液(●印)とCu(Tf_2N)塩の $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ 溶液(○印)の銅イオンの拡散係数の温度依存である。 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ 溶液中の銅イオンは1価の Cu^+ なので(イオン液体中では1価の銅イオンが安定なことが多い)、イオン液体との相互作用は Cu^{2+} イオンに比べて小さいはずであるが、それでも室温での拡散係数は $10^{-6}\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$ 台となる。ところが、 90°C まで温度を上げると拡散係数は室温の水溶液とあまりかわらなくなる。水溶液系の電気めっきで、浴温を 90°C 以上にすると浴の揮発などの管理問題が顕著になる。有機溶媒を添加するようなめっき浴ではなおさらで、筆者の経験では 85°C 程度が水溶液系のめっき浴を手軽に扱える上限温度である。これに対して、難揮発性のイオン液体は $100\sim 150^\circ\text{C}$ でも事実上揮発しないので作業環境もよい。高い温度で電析することで、析出とアニーリングの両方の効果

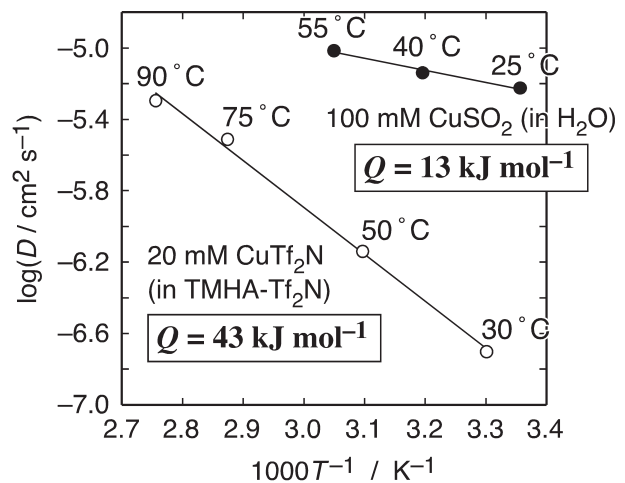


図2. 水およびイオン液体 $\text{N}_{6,1,1,1}-\text{Tf}_2\text{N}$ ($\text{N}_{6,1,1,1}^+ = \text{TMHA}^+$)中の銅イオンの拡散係数の温度依存性. Q は拡散の活性化エネルギーを表す

が得られるメリットもあるだろう。

表1に水およびよく使われる有機溶媒の温度25℃における密度をまとめる。多くの有機溶媒は水より密度が小さく、水と2相に分離する場合には水相が下層、有機相が上層になる。これに対し、イオン液体の密度は一般に1より大きく、1.2~1.4g cm⁻³のものが多い。したがって、水と2相分離する場合には、イオン液体が下層になる。また、互いに相分離する水、有機溶媒、イオン液体の組み合わせを選べば、有機溶媒(上層)、水(中層)、イオン液体(下層)の3層状態をつくることもできる。有機溶媒であってもイオン液体であっても、分子を構成している元素は似たようなもので、水素、炭素、窒素、酸素、それに若干の硫黄やハロゲン(フッ素など)である。若干の例外を除き、イオン液体が特別重い元素を含んでいるわけではない。それにも関わらず、イオン液体の密度が大きいのも、そのイオン性に由来している。陽イオンと陰イオンのイオン間相互作用(引力)が大きいため、物質がギュッと引き締まっていると考えればよい。物質が密にパッキングしていることは、イオンが動きにくく粘性が高いこととも関係している。

イオン液体はこのような高密度液体ではあるが、ここに一つ興味深い現象がある。イオン液体の中での小さい分子、たとえばCOやCO₂の拡散がイオン液体の高粘性から考えられるよりも大きいことである⁶⁾。特にCO₂はその拡散性だけでなく、イオン液体(C₄mim-Tf₂Nなど)への溶解度が大きいことが注目されている⁷⁾。また、CO₂が溶解したときの、イオン液体の体積増加が、分子性の有機溶媒へ溶解した場合の増加より小さいことが示されている⁸⁾。これらの現象は、イオン液体が密に

表1. 水および汎用有機溶媒の融点, 密度(25℃), ならびに1リットル中の物質質量

化合物名	分子量	融点 [°C]	密度 [g cm ⁻³]	溶媒 1 dm ³ の物質質量 [mol]
水	18.02	0	0.997	55.3
エタノール	46.07	-114.5	0.785	17.0
2-プロパノール	60.10	-89.5	0.781	13.0
テトラヒドロフラン	72.11	-108.4	0.883	12.2
アセトン	58.08	-94.8	0.788	13.6
アセトニトリル	41.05	-45.7	0.786	19.1
ピリジン	79.10	-41.6	0.982	12.4
N,N-ジメチルホルムアミド	73.09	-61	0.944	12.9
ジメチルスルホキシド	78.13	19	1.095	14.0
ヘキサン	86.18	-95.3	0.655	7.6
ベンゼン	78.11	5.5	0.874	11.2
トルエン	92.14	-94.97	0.867	9.4
ジクロロメタン	84.93	-95.1	1.327	15.6
炭酸プロピレン	102.09	-55	1.205	11.8
炭酸エチレン	88.06	36.4	1.321	15.0
酢酸エチル	88.11	-83.6	0.897	10.2

パッキングした高密度液体であることと一見矛盾しているように思える。このことは、イオン液体を構成しているイオンの大きさをイメージすると理解できる。表1および表2には、各溶媒1リットルあたり物質質量(モル数)も示してある。よく知られているように、水1リットルは約55モルに相当する。これに対し、分子性の汎用有機溶媒は分子サイズがH₂Oより大きく、その1リットルは10~15モルのものが多い(表1)。では、イオン液体はどうかといえば、さらに分子(イオン対)のサイズが大きくなるため物質質量は減り、1リットルが3~4モル程度である(表2)。すなわち、イオン液体は構成イオンが大きいことにより、たとえイオンがぎっしり詰まっていたとしても、その間にはそれなりに大きな空隙(隙間)がある。そこを伝って小さい分子が容易に移動(拡散)したり溶存したりできるのである。小さなピンポン球が密に充填されているところに、パチンコ玉を放り込んでも空隙には入っていけない。しかし、サッカーボールならたとえそれが密に充填していても隙間が広いのでパチンコ玉は容易に入っている。その違いである。イオン液体は高密度だが空隙のサイズは大きい。これを応用したイオン液体によるCO₂分離プロセスが研究されている⁹⁾。

2.2 難揮発性, 難燃性と有機合成への応用

イオン液体が難揮発性, すなわち蒸気圧がきわめて低いことも、イオン間相互作用に由来するイオン液体の重要な特徴である。中性分子である水や汎用有機溶媒は、蒸気圧が高いため、分子間相

表2. 主要なイオン液体の融点, 密度(25°C), ならびに1リットル中の物質質量

イオン液体 (図1 参照)	分子量	融点 [°C]	密度 [g cm ⁻³]	溶媒 1 dm ³ の物質質量 [mol]
C ₂ mim-BF ₄	198	11	1.28	6.46
C ₂ mim-Tf ₂ N	391	-3	^a 1.52	3.88
C ₂ mim-TfO	260	-9	^a 1.39	5.34
C ₂ mim-AlCl ₄	280	8	1.29	4.61
C ₄ mim-BF ₄	226	^c —	1.21	5.35
C ₄ mim-Tf ₂ N	419	-2	1.43	3.41
C ₄ mim-TfO	288	13	1.29	4.48
C ₄ py-Tf ₂ N	416	26	1.45	3.49
Pyr _{1,3} -Tf ₂ N	408	12	^b 1.45	3.55
Pyr _{1,4} -Tf ₂ N	422	-20	1.39	3.29
Pip _{1,3} -Tf ₂ N	422	8.7	1.41	3.34
Pip _{1,4} -Tf ₂ N	436	^d —	1.38	3.17
N _{3,1,1,1} -Tf ₂ N	382	19	1.44	3.77
N _{6,1,1,1} -Tf ₂ N	424	28	^b 1.33	3.13
N _{2,2,1,(201)} -Tf ₂ N	426	^c —	^b 1.42	3.33
P _{5,2,2,2} -Tf ₂ N	469	17	1.32	2.81

^a 22 °C ^b 20 °C ^c 融点観測されず ^d 報告なし

相互作用がイオン性の物質に比べて小さく、沸点以下でも相応の蒸気圧をもち、大気開放していれば徐々に揮発してしまう。これに対し、イオン液体はイオン同士が互いに束縛しあうことで気体になりにくく、無視できるほどの蒸気圧しかもたない。有機溶媒の容器のフタを開けたままで放置すると、その化合物特有の臭気があるが、イオン液体は臭わない。臭うとすれば、それはイオン液体に含まれる不純物の臭いである。イオン液体を昇温下で真空蒸溜したとの報告¹⁰⁾もあるが、基本的にイオン液体は常温常圧では「とばない」液体であると考えて差し支えない。

イオン液体の難揮発性は、イオン液体を扱う様々な場面で活かされている。たとえばイオン液体の乾燥(水分除去)である。あとで述べるように、イオン液体は水溶液系のイオン交換反応で合成することが多い。得られたイオン液体は水を含んでおり、そこから水分を除くには120℃程度に温度を上げて真空乾燥すればすむ。普通の有機溶媒はそれ自身が揮発するため真空乾燥などでできず、水分を除去するには乾燥剤(CaSO₄など)やモレキュラーシーブ、金属ナトリウムを加えるなどの面倒な操作を伴う。イオン液体はあたかも固体物質のような手軽さで乾燥できる。このように、イオン液体は真空下で扱うことができることから、イオン液体表面を光電子分光法で調べたり¹¹⁾、イオン液体を電子顕微鏡の耐電防止剤に使用したり、イオン液体中での電気化学反応を電子顕微鏡でその場観察することができる^{12,13)}。また、イオン液体表面への真空蒸着や¹⁴⁾、金属塩含有イオン液体への電子ビーム照射¹⁵⁾による金属ナノ粒子の調製など、イオン液体を真空プロセスに応用する研究もなされている。

イオン液体を反応場(反応溶媒)とする様々な有機合成は、現在急速に発展している分野である³⁾。イオン液体は難揮発性と難燃性(熱的安定性)を兼ね備えており、一般の有機溶媒のようにいわゆるVOC(volatile organic compounds)として揮発して環境に負荷を与えたり、不慮の爆発事故が起こったりする心配がないのが理由の一つである。イオン液体には水や有機溶媒と相溶性のないものがある。例えばC₄mim-PF₆は水ともシクロヘキサンとも混ざらない。このような場合、イオン液体に反応物(基質)ならびに均一触媒となる有機金属錯体などを加え、ある条件で有機合成反応を行った後、反応生成物や副生物のうち水溶性のもの(金属塩など)を水で、疎水性のものを有機溶媒でそれぞれ個別に抽出分離し、均一触媒を含んだイオン液体は何度も再利用するような反応を設計できる。均一触媒をイオン液体にうまく「固定化」するために、触媒分子にイオン液体の化学構造とよく似た置換基をつけたりすることもある。すなわち、高価な均一触媒を固定化した高価なイオン液体を、あたかも固体触媒のように何度も回収再利用できるのである。難揮発性かつ難燃性のイオン液体は反応温度を100~150℃にしても揮発や分解によって失われることがなく、環流冷却器なども不要である。また、揮発性の生成物が生じるような反応では、イオン液体から生成物を減圧蒸留で連続的に取り出すこともできよう。

このように、イオン液体を使った有機合成は、VOCを低減するとともに触媒や溶媒をリサイクルできる環境にやさしいグリーン・ケミストリー(green chemistry)を目指したものが多いが、その一方で、水や通常の有機溶媒では起こらない、イオン液体場に特有の反応も種々見出されている。ここでは、イオン液体の「非プロトン性」でかつ「高い極性」という特徴が活かされている。イオン液

体は、プラス電荷(陽イオン)とマイナス電荷(陰イオン)が明瞭に分かれた物質であり、極性が高いのは当然である。溶媒極性を見積もる方法はいくつかあるが、Reichardt色素¹⁶⁾の色の変化(吸収スペクトルの変化)によって評価されたイオン液体の極性は水ほど高くはないもののエタノールやメタノールと同等である¹⁷⁾。ジメチルスルホキシド(DMSO)やアセトニトリルのような、よく使われる非プロトン性有機溶媒に比べれば、極性は著しく高い。

極性の話が出たついでに誘電率にも触れておこう。溶媒の誘電率は、極性の指標としてしばしば用いられる。しかし、イオン液体の誘電率(比誘電率 ϵ_r)は10~12と見積もられるものが多く^{18,19)}、このことはイオン液体に関しては誘電率が極性の指標として使えないことを示唆している。その理由についてYaoらは、微視的に見たときのイオン液体が、長い直鎖アルキル基が集合した非極性のドメイン($\epsilon_r \approx 2.5$)と、イオン部位が集合した極性のドメイン($\epsilon_r \approx 20$)の混合したものであるためとしている²⁰⁾。非極性ドメインと極性ドメインからなる、イオン液体がもつこのような「ドメイン構造」はイオン液体の重要な特徴の一つに加えられるべきもので、様々な物質のイオン液体への溶解性のみならず、イオン液体の種々の物性を支配しており、物理学者の興味の対象となっている³⁾。

3. イオン液体の合成と前処理

イオン液体を使った実験をしてみたい場合、まず悩むのは、イオン液体をどうやって入手するかだろう。幸い、現在はたくさんの種類のイオン液体が市販されている。Googleで「イオン液体」、「購入」のキーワードで検索すると、関東化学、東京化成工業、和光純薬工業、Sigma-Aldrichなどのサイトがヒットする。また最近は、SciFinderなどの化学情報検索サイトを使い、化合物名、構造式、CAS登録番号などをもとに目的のイオン液体を売っている会社を検索することもできる。しかし、市販されていないイオン液体や、市販されていても高価なためある程度自分で合成したほうが安上がりなイオン液体も多い。

イオン液体の最も一般的な合成法はメタセシス(metathesis)法である(図3)。この手法では、合成しようとするイオン液体の陽イオン[Cation]⁺のハロゲン化物[Cation]Xと、陰イオン[Anion]⁻の金属塩M[Anion](あるいは酸H[Anion])を



のように反応させ、イオンを交換してイオン液体[Cation][Anion]を得る。反応溶媒には水やエタノールが使われる。たとえば筆者はよくN_{6,1,1,1}-Tf₂Nを合成するが、このときは陽イオンの原料となるN_{6,1,1,1}-Br(臭化物)とLi(Tf₂N)(リチウム塩)を試薬会社から購入し、それぞれを含む水溶液をまず調製する。2つの水溶液を混合すると反応



が起こり、生じたイオン液体 $N_{6,1,1,1}-Tf_2N$ は疎水的なため図3の①のように下層に分かれ、副生したLiBr(臭化リチウム)は水相に残る。下層のイオン液体は分液漏斗などで分離すればよいが、イオン液体中にはわずかにLiBrが残っているので、これを除去する目的で分離後のイオン液体を10回程度洗浄する。具体的には分離したイオン液体に純水を加えて振盪することで、残留しているLiBrを水相に抽出し、再びイオン液体相(下層)を分液漏斗で分ける、といった操作を10回程度繰り返す。LiBrが完全に除去できているかどうかは、洗浄後の水相に硝酸銀水溶液を数滴加え、その際に難溶性のAgBrによる濁りが生じないことで確認する。洗浄後のイオン液体は(疎水性であっても)水分を含んでいるため、液体窒素トラップをつけて温度120°C程度で真空乾燥する。真空乾燥後の残留水分はKarl-Fischer滴定によってチェックし、調製したイオン液体は有機化合物の同定と同様に元素分析で組成を確認する。よく真空乾燥されたイオン液体の水分量は20ppm程度かそれ以下である。

水やアルコールと相分離する $N_{6,1,1,1}-Tf_2N$ のようなイオン液体は以上の方法で合成できるが、水やアルコールと完全に混合する $C_2mim-BF_4$ イオン液体などは、合成に工夫を要する。よく行われるのは $C_2mim-Br$ と $AgBF_4$ を原料に用いて(図3で $X=Br$, $M=Ag$)難溶性塩AgBrを生じさせ、金属塩を固液分離できるようにする工夫や、 $[Cation]Cl$ と $H[Anion]$ を反応させた際のように、揮発性のHClが生じてそれを減圧分離できるようにする工夫である(図3の②)。AgBrやHClを分離後、水やアルコールを減圧留去すれば目的のイオン液体が得られる。しかし、これらの手法では、イオン液体相に微量のAgBrやHClが溶解混入してしまう場合、それらを洗浄して除去することは難しくな

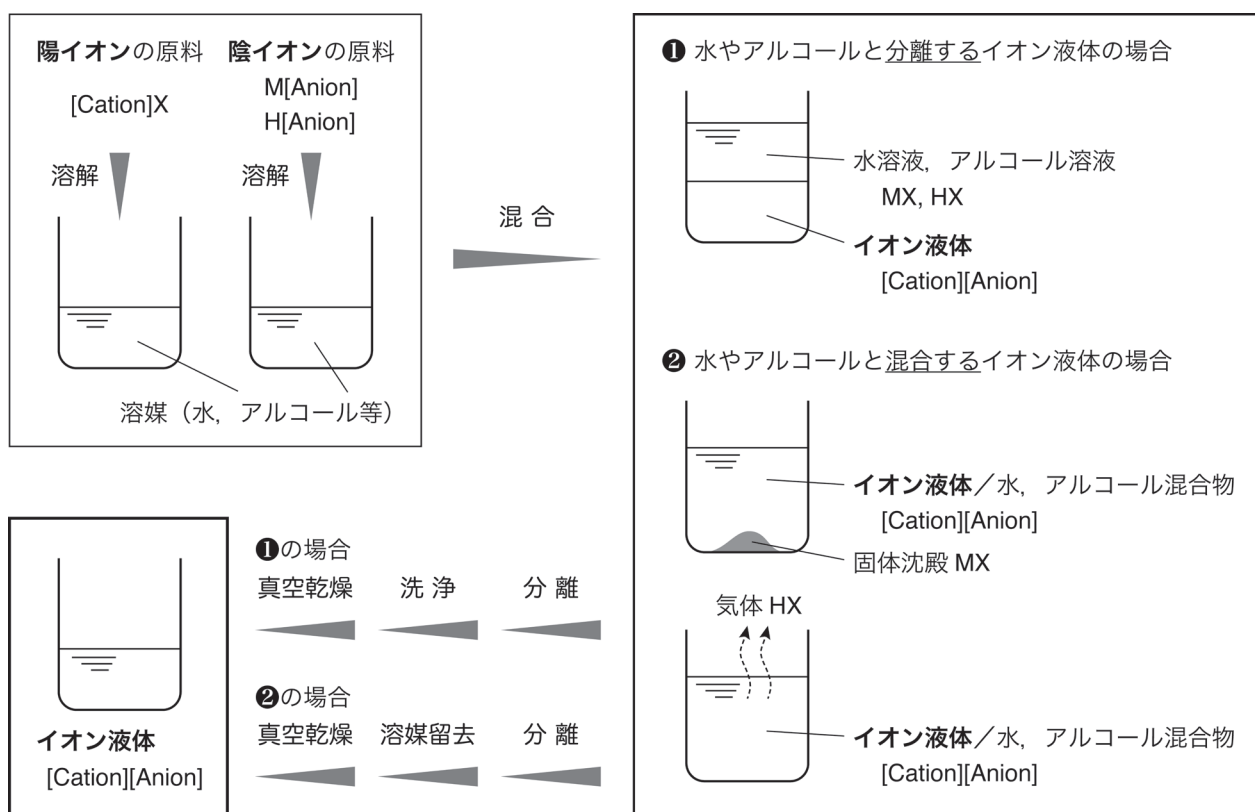


図3. メタセシスによるイオン液体の合成

る。活性炭やアルミナカラムを通せば不純物を除去できる場合もあるがそうでない場合もある。

以上のように、イオン液体を調製・精製する際には、イオン液体が難揮発性なのでそれ自身は蒸溜できないことを念頭に、副生物のほうを効率的に除去する方策を考えねばならない。なお、式[2]のように、陰イオン源にブレンステッド酸H[Anion]を使うメタセシス法を「中和法」と呼んで区別している成書³⁾もあるが、いずれも「イオン交換」によってイオン液体を合成する手法であることには変わらない。

4. ま と め

本稿では、イオン液体の特徴を、水や一般有機溶媒との違いに焦点をあてつつ概説した。イオン液体の用途を考える場合、難燃性や難揮発性、非プロトン性なのに高い極性をもつといった特徴をどのように活かせるかが鍵となろう。ここでは、高価なイオン液体を何度も繰り返し使用できるかどうかもポイントであり、有機合成の触媒担体としての利用はその一つといえる。最近、Kamimuraらは高分子の昇温下での脱重合(ポリマーを分解してモノマーに戻す反応)にイオン液体溶媒が有用であることを示している^{21,22)}。これは、温度300℃、減圧下でイオン液体に加えたポリマーを分解し、モノマーを連続回収する手法である。既存の溶媒にはできない芸当である。このように、水や有機溶媒でなくイオン液体でしか達成できない用途展開を我々は探っていく必要がある。

今回は、イオン液体のもう一つの特徴である電気化学的安定性に関連し、金属電析や電池といった電気化学プロセスへの展開をまとめる予定である。

参 考 文 献

- 1) D. Inman and D. G. Lovering(eds.), "Ionic Liquids", Plenum Press, New York, (1981).
- 2) J. O' M. Bockris and A. K. N. Reddy, "Modern Electrochemistry", Vol. 1, Plenum Press, New York, pp. 513-622, (1970).
- 3) イオン液体研究会 監修, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義 編, 『イオン液体の科学－新世代液体への挑戦』, 丸善, (2012).
- 4) N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, 154, pp. F211-F216, (2007).
- 5) K. Murase, A. Ito, T. Ichii, and H. Sugimura, *J. Electrochem. Soc.*, 158, pp. D335-D341, (2011).
- 6) Y. Nishiyama, M. Fukuda, M. Terazima, Y. Kimura, *J. Chem. Phys.*, 128, p. 164514, (2008).
- 7) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 108, pp. 20355-20365, (2004).
- 8) L. A. Blanchard, Z. Y. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, 105, pp. 2437-2444, (2001).

- 9) P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, and D. Morgan, *J. Membr. Sci.*, 327, pp. 41-48, (2009).
- 10) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J. A. Widegren, *Nature*, 439, pp. 831-834, (2006).
- 11) E. F. Smith, I. J. Villar Garcia, D. Briggs, and P. Licence, *Chem. Commun.*, pp. 5633-5635, (2005).
- 12) S. Kuwabata, A. Kongkanand, D. Oyamatsu, and T. Torimoto, *Chem. Lett.*, 35, pp. 600-601, (2006).
- 13) 桑畑 進, 鳥本 司, 表面技術, 59, pp. 801-805, (2008).
- 14) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, 89, p. 243117, (2006).
- 15) A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata, and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, pp. 14823-14830, (2011).
- 16) C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 94, pp. 2319-2358, (1994).
- 17) S. Park and R. J. Kazlauskas, *J. Org. Chem.*, 66, pp. 8395-8401, (2001).
- 18) P. Bonhôte, A. -P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, pp. 1168-1178, (1996).
- 19) C. Daguenet, P. J. Corinne, I. Krossing, A. Oleinikova, J. Slattery, C. Wakai, and H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B*, 110, pp. 12682-12688, (2006).
- 20) M. Mizoshiri, T. Nagao, Y. Mizoguchi, and M. Yao, *J. Chem. Phys.*, 132, p. 164510, (2010).
- 21) A. Kamimura and S. Yamamoto, *Org. Lett.*, pp. 2533-2535, (2007).
- 22) A. Kamimura, S. Yamamoto, and K. Yamada, *ChemSusChem*, pp. 644-649, (2011).