



イオン液体研究会 サーキュラー No.8

CONTENTS

P1 TOPICS

イオン液体の多様性を利用したガス吸収・分離プロセスの開発
産業技術総合研究所 金久保 光央、牧野 貴至、河野 雄樹

P12 開催報告

第7回イオン液体討論会 金沢大学 理工研究域 遠藤 太佳嗣、高橋 憲司

P15 会議参加報告

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME 2016)
Keio University Sharmin Sultana
5th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (APCIL--5)
東京農工大学大学院生命工学専攻 真田 美希

P19 留学体験記

～マサチューセッツ工科大学～
横浜国立大学大学院工学府 多々良 涼一

P22 研究室紹介

鳥取大学 伊藤研究室

P28 事務局からの連絡

イオン液体研究会主催会議案内

- ・2017年イオン液体研究会
- ・第8回イオン液体討論会

イオン液体の多様性を利用したガス吸収・分離プロセスの開発

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門
金久保光央・牧野貴至・河野雄樹

1. はじめに

2004年にイオン液体研究会が発足してから、昨年10月に金沢で開催されたイオン液体討論会（実行委員長：高橋先生）は早いもので第7回を数え、ここ10年間で国内外における「イオン液体（“ionic liquids”）」の知名度は飛躍的に広がった印象を受けます。本研究会での議論を始めとして、イオン液体の特徴や機能はもう既に多くの成書^{1,2)}で採り上げられていますが、イオン液体の極めて低い揮発性と難燃性は技術開発を進める上で魅力的な長所であり、イオン液体が「塩」であることを思い起こさせてくれます。一方で、カチオンやアニオンの分子構造や組合せを工夫して、様々な物質の溶解性や化学反応を制御可能なことは、「デザイナー・ソルベント」と呼ばれる由縁です。我々が興味をもち主に取り組んでいるガス吸収・分離プロセスの開発においても、イオン液体は特徴的なガス吸収性能を示し、ガス相への溶出や揮散を防ぎ、幅広い温度条件で利用可能など、クリーンで高効率なプロセスを提案できることが期待されています。特に、イオン液体のもつ多様性は、ターゲットであるガス種や条件を限定せず、二酸化炭素を代表とする酸性ガスを始めとして、アンモニアのような塩基性ガス、水蒸気のような極性かつ水素結合性のガスなどを広く対象とすることが可能です。それぞれのガス種や条件に対して、イオン液体を最適化できることが最大の魅力であり、研究開発の強いモチベーションになっています。著者がイオン液体の研究を始めたきっかけの一つは、Brenecckeら³⁾により初めて報告されたイオン液体と二酸化炭素の相図で、「どうしてイオンばかりが存在する液体に中性で無極性（四極子モーメントはもちます）の二酸化炭素が大量に溶解するのか？」と思ったことです。その素朴な疑問の大部分は明らかにされつつありますが、未だ理解が不十分なことも残っていると感じます。本稿では、イオン液体の多様性に注目し、異なるガス種である、二酸化炭素、アンモニア、水蒸気を採り上げ、それらのガスの吸収に対してイオン液体がどのように振舞うかについて概説させていただきます。

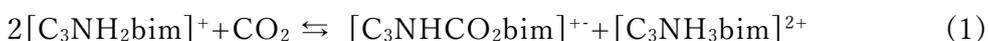
2. イオン液体の二酸化炭素吸収特性

ガスの吸収方法を大別すると、ガスの分圧を駆動源とした物理吸収と、ガスと吸収液との化学反応を利用した化学吸収とに分類できます。イオン液体はCO₂の物理および化学吸収の双方の吸収液として利用可能です。前者の物理吸収法では、bis(trifluoromethane- sulfonyl)amide ([Tf₂N]⁻)や tetracyanoborate ([TCB]⁻)など

のアニオンからなるイオン液体が優れた CO₂ 吸収能力を示し、従来の分子性溶剤を超える性能を有することが見出されています。それらの詳細は文献^{1,4)}に委ねさせていただき、本稿では、後者の化学吸収法に注目し、イオン液体の化学吸収液としての特徴について、近年の進歩を中心に述べます。

イオン液体を CO₂ の化学吸収液として利用する方法には、イオン液体そのものに化学吸収機能を持たせる方法と、モノエタノールアミンなどの化学吸収剤の溶媒として用いる方法があります。イオン液体を溶媒として用いた場合にも、吸収液の熱容量が小さい、蒸発潜熱が抑えられるなど、吸収液の加熱再生時に省エネ化が可能なが指摘されていますが、ここではイオン液体の分子構造を修飾することで、CO₂ 化学吸収液としてどのような機能が付与できるかについて整理したいと思います。

2002年に Davis ら⁵⁾により、イミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖末端にアミノ基を導入したイオン液体 ([C₃NH₂bim][BF₄]) が報告されて以来、CO₂ 化学吸収機能を付与した種々のイオン液体が報告されています。カチオンの側鎖に導入したアミノ基は、次式で示すように、CO₂ と化学反応してカルバミン酸を生成しますが、H⁺を放出して双性イオンとなります。放出された H⁺は他のアミノ基に付加して 2 価のジカチオンとなるため、[C₃NH₂bim]⁺は CO₂ とほぼ 2:1 で反応します。



この報告を先駆けとして、CO₂ 化学吸収機能を有するイオン液体の開発が進められました。それらのイオン液体をアミノ基の有無で分類して図 1 に整理します。アニオンにアミノ基を持つイオン液体として、アミノ酸系イオン液体が広く調べられています。4 級アンモニウムをカチオンとするアラニン酸塩 ([N_{222n}][Ala], n = 1, 2, 4) は、(1) 式の反応機構と同様に、イオン液体と CO₂ が ~2:1 で反応します⁶⁾。

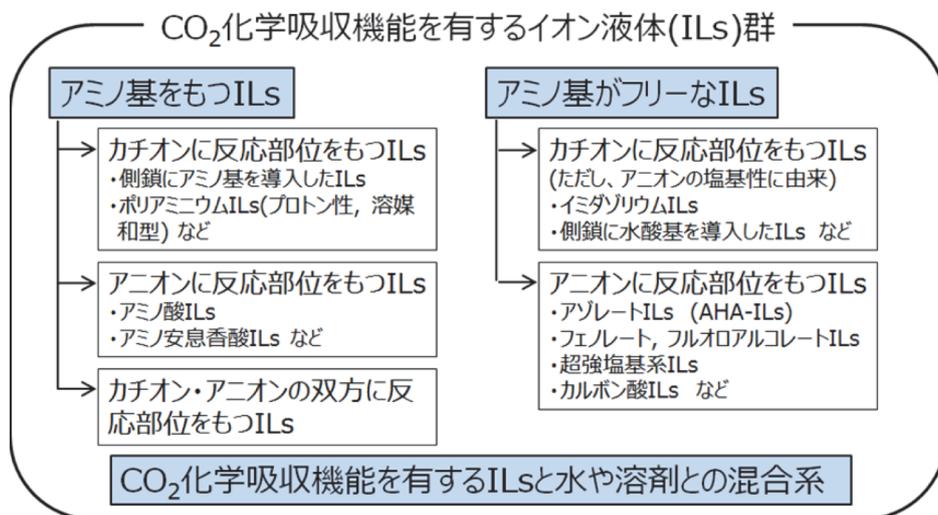
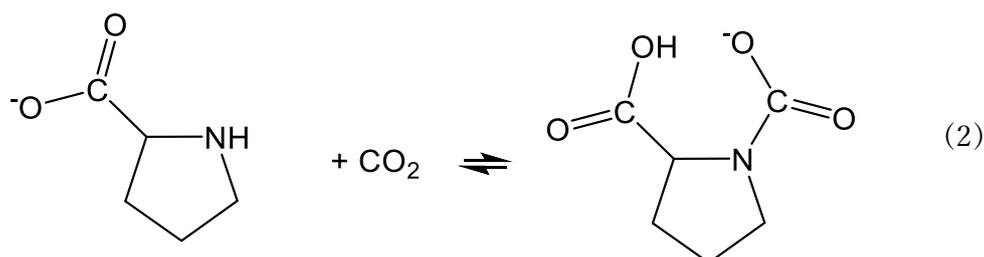


図 1 CO₂ 化学吸収機能を有するイオン液体

Topics

一方、Brennecke ら⁷⁾は 4 級ホスホニウム ($[P_{666,14}]^+$) をカチオンとしたプロリン酸塩やメチオニン酸塩 ($[Pro]^-$, $[Met]^-$) を合成し、それらのイオン液体が CO_2 とほぼ 1:1 で反応することを報告しています。これは、アミノ酸アニオンと CO_2 が反応して生成するカルバミン酸から H^+ が脱離した 2 価のジアニオンが不安定であるため、 H^+ が他のアミノ基を不活性化せず、隣接したカルボキシル基に移行するためと考えられています。



他のアミノ酸系ホスホニウム塩でも同様の反応が進行することが見出されています⁸⁾。アミノ酸系イオン液体は優れた CO_2 吸収量を示しますが、その反応性が高いため、高温でも CO_2 吸収量が大きく、温度依存性が小さいというデメリットがあります^{8,9)}。温度スイングで CO_2 を放散して吸収液を再生する場合、 CO_2 吸収量の温度依存性が乏しいと、再生に高温が必要となり、実用的なプロセスでは不利となります。著者ら¹⁰⁾は、比較的中温域でも CO_2 を放散可能な化学吸収液の開発を目的として、図 2 に示したようなポリアミンと強酸との等量混合物からなるプロトン性イオン液体の合成を試みました。 $[Tf_2N]^-$ をアニオンとしても、ピペラジン骨格をもつ環状のポリアミンは融点が高く、室温では固体となりましたが、ジアミン骨格をもつ直鎖状のポリアミンはヘキシル基や 2-エチルヘキシル基など長鎖のアルキル基を導入することで、イオン液体化することができました。図 3 にポリアミニウム系イオン液体の CO_2 吸収量の温度依存性を示します。カチオンとなるポリアミニウムの一つのアミノ基は強酸からのプロトン移行で 4 級化するため CO_2 との化学反応では妨げとなります。また、(1)式にしたがって、 CO_2 吸収に伴いジカチオンが生成するため、活性を有するアミノ基は ~2:1 で CO_2 と反応します。3 つのアミノ基を有する $[HexDETAH]^+$ や $[EtHexDETAH]^+$ は室温近傍でイオン液体 1 mol 当たり CO_2 を ~0.8 mol 相当吸収し、ほぼ化学量論的に反応が進行していることがうかがえます。これらポリアミニウム系イオン液体の多くは CO_2 吸収量の温度依存性が大きく、~80°C 程度の中温域でも室温で吸収した CO_2 の半分以上を放散して回収することが可能です。この結果は、典型的なアミノ酸塩 ($[P_{4444}][Pro]$) と比較して、室温~120°C の温度サイクルを想定した場合、4 倍近くの値に相当し、従来用いられている 30wt% モノエタノールアミン水溶液の CO_2 回収量を大幅に凌駕するものです。特に 100°C 以下の熱源で CO_2 を回収することが可能であり、これまで未使用であった低品位の排熱の有効利用に繋がること

Topics

期待されます。ポリアミニウム系イオン液体がどうして優れた温度依存性を示すのか、まだはっきりとしたメカニズムは分かっていませんが、ポリアミンの一部のアミノ基がプロトン化されることで、他のアミノ基の塩基性のファイン・チューニングが達成されているためと考えています。MacFarlaneら¹¹⁾により、ポリアミンと弱酸との混合溶液で同様の傾向が観察されています。さらに、ポリアミン類はLiTf₂Nなどと溶媒和イオン液体（例: [LiHDA][Tf₂N]など）を形成することが知られており、プロトン性イオン液体と比べてCO₂吸収量の温度依存性は劣るものの、Li⁺に配位したアミノ基もCO₂と化学反応できることが分かっています^{12,13)}。

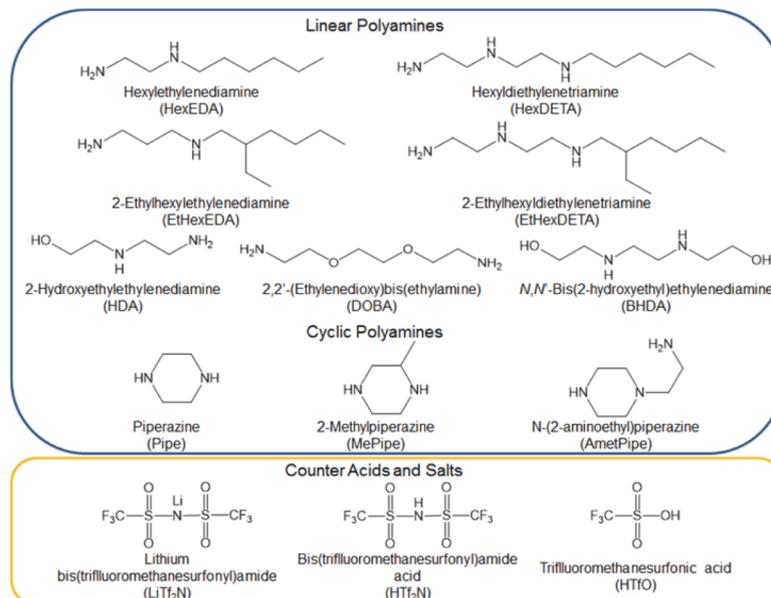


図2 ポリアミンと酸あるいは塩からなるプロトン性イオン液体と溶媒和イオン液体

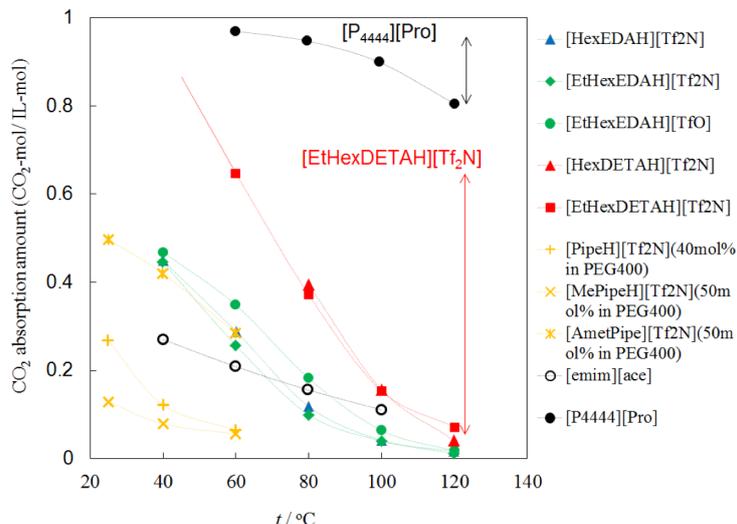


図3 ポリアミニウム系イオン液体などのCO₂吸収量 (CO₂-mol/IL-mol) の温度依存性 (CO₂分圧 = 0.1 MPa)

アミノ基がフリーで CO₂ 化学吸収機能をもつイオン液体も提案されています。フェノールやフルオロアルコールなどの弱いプロトン供与体と超強塩基との等量混合物からなるプロトン性イオン液体が CO₂ を化学吸収することが報告されています^{14,15)}。これらのプロトン性イオン液体では、アルコレートが反応部位として作用し、ほぼ 1:1 で CO₂ とアルコキシド (R-O-CO₂⁻) を生成します。フェノレート系のホスホニウム ([P_{666,14})⁺) 塩でも、同様に CO₂ の化学吸収が観察され、その吸収量はアニオンの共役酸の pK_a (K_a は酸解離定数) に依存することが見出されています。ここでは詳細は割愛しますが、窒素を含んだ複素環化合物であるアゾレート (あるいは、aprotic heterocyclic anion (AHA) の総称で呼ばれている) をアニオンとしたイオン液体についても広く調べられています^{16,17)}。これらのイオン液体は、アミノ基を持つイオン液体と比べて、CO₂ の化学吸収に伴う粘度増加を低減できるという利点があります。

弱酸であるカルボン酸をアニオンとしたイオン液体も、アミノ基がフリーで CO₂ 化学吸収機能を持ちます。カルボン酸の酸性度が小さいほど (カルボン酸アニオンの塩基性が強いほど) CO₂ 吸収量が増加する傾向を示し、1,3-ジアルキルイミダゾリウムの酢酸塩やプロピオン酸塩は CO₂ を化学吸収しますが、トリフルオロ酢酸塩は化学吸収機能を持たないことが見出されています¹⁸⁾。図 4(a) のように、[C₂mim][AcO] ではイミダゾリウム環の 2-位に CO₂ が付加した双性イオンとカルボン酸が生成する反応機構が提案されています¹⁹⁾。筆者ら²⁰⁾ は、カルベン型の反応部位を持たないカチオンからなるカルボン酸系イオン液体に注目し、それらの CO₂ 吸収特性について調べました。カチオンを 4 級アンモニウム ([N₁₂₂₇)⁺) やホスホニウム ([P_{444,12})⁺) にすると、[C₂mim][AcO] と比べて、CO₂ 吸収量が低下し、温度依存性も小さくなります。一方、4 級アンモニウムに OH 基を導入したところ ([N_{122,6OH})⁺)、非修飾の [N₁₂₂₇][AcO] と比べて、CO₂ 吸収量と温度依存性が共に増大しました。[N_{122,6OH}][AcO] は室温近傍で吸収した CO₂ の 8 割以上を 100 °C 以下で放散し、CO₂ 回収量は [C₂mim][AcO] を上回ることが明らかになりました。これら CO₂ 吸収特性の違いは、イオン液体と CO₂ の反応機構が異なることに由来します。図 4(b) に示した通り、[N₁₂₂₇][AcO] では、酢酸アニオンと CO₂ が直接反応します。また、[P_{444,12}][AcO] の CO₂ 吸収は不可逆で、CO₂ は -位の炭素と反応してホスフィンイリドを生成します。一方、[N_{122,6OH}][AcO] では、CO₂ がカチオンの OH 基にアルコキシドとして付加し、双性イオンと酢酸を生成します (図 6(c))。イミダゾリウムや OH 基などを持つカルボン酸系イオン液体では、プロトン移行により分子性の酢酸を生じるため、CO₂ 吸収に伴う顕著な粘度増加が防げ、場合によっては粘度低下が起こることを見出しています²¹⁾。また、カルボン酸アニオンにエーテルを導入するなど、アニオンを直接分子修飾することで、CO₂ 吸収量やその温度依存性を精密に制御可能なことも確認しています²²⁾。

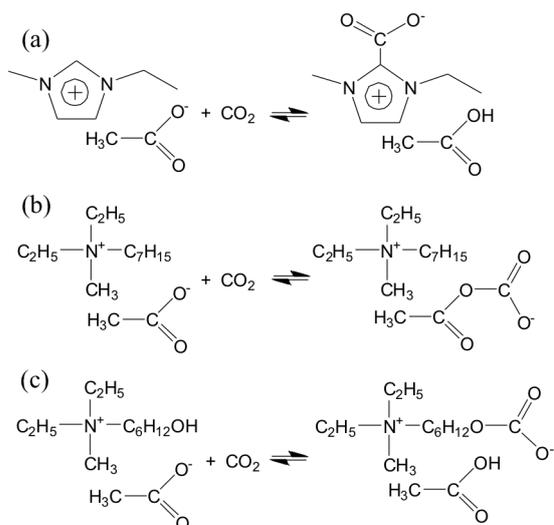


図4 各種酢酸塩のCO₂反応機構

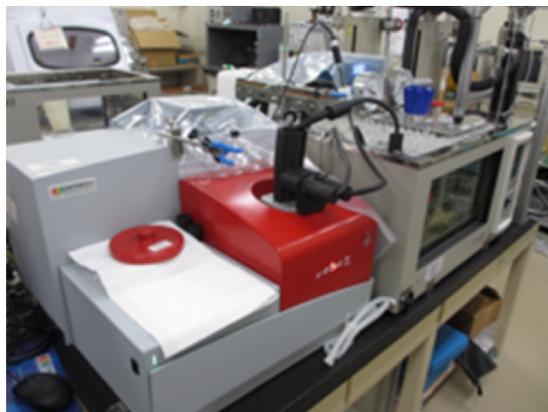


図5 微量高圧熱量計

以上、イオン液体のCO₂吸収特性について化学吸収を中心に整理しました。一般に化学吸収法は室温近傍でガスを吸収し、高温でガスを放散・回収して、吸収液を再生する温度スイング方式で行われます。イオン液体は蒸気圧が極めて低いため、真空スイングと併用することで、低温排熱を利用して吸収液の再生が可能なのが提案されています²³⁾。近年、CO₂化学吸収機能を持つ様々な種類のイオン液体が提案され著しい進歩を感じます。本稿では、純粋なイオン液体に焦点を絞り記述しましたが、実用上は水や溶剤との混合溶液がより有望と期待されます。イオン液体のCO₂吸収特性は室温近傍での純ガスの実験結果が中心で、今後、ガス組成や分圧、広い温度条件での実験データの収集が望まれています。特に、化学吸収法ではCO₂との反応熱の解明が基礎科学的にもプロセス設計上も重要ですが、イオン液体については未だほとんど報告がありません²²⁾。最近、当研究室で微量(～0.1 g)のサンプルで反応熱を精度良く測定可能な高圧熱量計(図5)の開発に成功しましたので、イオン液体のCO₂吸収についても反応熱の観点から解析を進めたいと思います。

3. イオン液体のアンモニア吸収特性

CO₂には及びませんが、これまでに幾つかのイオン液体についてアンモニアの吸収量が報告されています²⁴⁻²⁹⁾。先に述べた通り、CO₂の物理吸収ではアニオン依存性が大きく、[Tf₂N]⁻系のイオン液体が優れた性能を示します。一方、アンモニアでも同様にアニオン依存性が強く表れるものの、Cl⁻や[PF₆]⁻をアニオンとするイオン液体の方が[Tf₂N]⁻よりも吸収量が高く²⁴⁾、CO₂とは異なる序列を示します。また、OH基で修飾した1-(2-hydroxyethyl)-3-methyl-imidazolium ([C₂OHmim]⁺)やN-(2-hydroxyethyl)-N,N,N-trimethyl-ammonium ([N_{111,2OH}]⁺)は、アンモニア吸収量を大幅に増加できることが明らかにされています²⁹⁾。

COSMO-RS を用いた推算では、OH 基とアンモニアの水素結合が吸収量改善の重要な因子であるとされています。これらの結果は、CO₂ の物理吸収ではエントロピー的な寄与が大きかったのに対して、アンモニアの吸収ではエンタルピー的な寄与が支配的に働くためと推測しています。

筆者ら³⁰⁾のグループでは、アンモニア吸収量の向上を目的として、ブレンステッド酸置換基をカチオンの側鎖に導入した酸性イオン液体に注目しました。[Tf₂N]⁻をアニオンとしたイオン液体のアンモニア吸収量の結果を図6に示します。N-hydroxycarbonylmethyl-N,N,N-trimethylammonium ([N_{111,1COOH}]⁺) や 1-methyl-3-(4-sulfobutyl)imidazolium ([C₄SO₃Hmim]⁺) は、非修飾の N-butyl-N,N,N-trimethylammonium ([N₁₁₁₄]⁺) や 1-ethyl-3-methylimidazolium ([C₂mim]⁺)と比較して、10 倍近いアンモニア吸収量を持つことが明らかになりました。さらに、それらの酸性イオン液体は、OH 基を持つ [C₂OHmim]⁺ や [N_{111,2OH}]⁺ と比べても、アンモニア吸収量を 2 倍近く増加できることが分かりました。また、NMR や Raman 分光分析により、COOH 基、SO₃H 基、OH 基はアンモニアと強く相互作用し、プロトン移行した NH₄⁺ (化学吸収) を生成することが見出されています。生成した NH₄⁺ は NH₃ と二量体を形成することも示唆されています。一方、非修飾のイオン液体中では分子性の NH₃ (物理吸収) のみの存在が確認されています。上述の化学吸収特性はアニオンにも依存し、アンモニア吸収量やその温度依存性をアニオンの選択により精密に制御できると考えています。

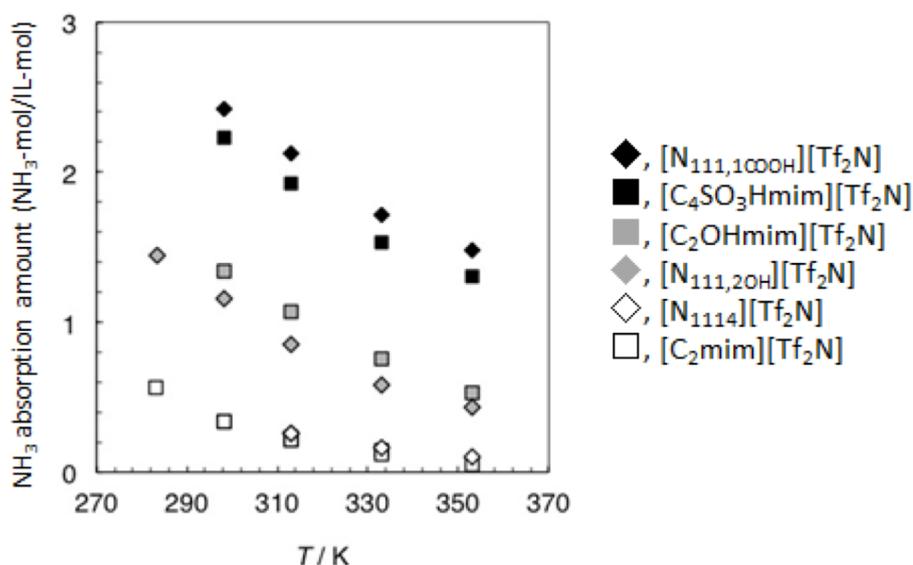


図6 酸性イオン液体などのアンモニア吸収量 (NH₃-mol/IL-mol) の温度依存性 (NH₃分圧 = 0.10 MPa)

アンモニアは化学産業における基幹原料で、近年では水素エネルギーのキャリア媒体としても注目され、多様な技術分野で利用される重要な物質です。アンモニ

アの代表的な分離材料には固体吸着剤や酸水溶液などの吸収液が挙げられますが、前者は吸収量や吸収速度などで課題があり、後者は揮発性や熱安定性などのプロセス上の課題があります。イオン液体は従来の酸水溶液の課題を克服でき、アンモニア分離精製プロセスの新しい吸収液として利用が期待されています。

4. イオン液体の水蒸気吸収特性

これまでに、複数の研究グループ³¹⁻³⁵⁾により種々のイオン液体の水蒸気吸収量が測定され、構成イオンの分子構造が水蒸気吸収に及ぼす影響が検討されています。例えば、23°C、相対湿度 52%の条件における[C₄mim]⁺系のイオン液体の水蒸気吸収量は、[AcO]⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > [TFA]⁻ > [NO₃]⁻ > [TfO]⁻ > [BF₄]⁻ > [Tf₂N]⁻ > [PF₆]⁻の順で大きくなり、カルボン酸アニオンやハライドアニオンからなるイオン液体が高い水蒸気吸収能を示します(図 7)³⁴⁾。疎水性アニオンとして知られる[Tf₂N]⁻と比較すると、[AcO]⁻は 20 倍以上の水蒸気を吸収できることが分かります。さらに、ジエチルアミンとギ酸からなるプロトン性イオン液体([N₀₀₂₂][HCOO])は、[C₄mim][AcO]の約 3 倍の水蒸気吸収量を示すことも見出されています³⁵⁾。また、dimethylphosphate ([DMP]⁻)などのオキソ酸アニオンや³⁶⁾、OH 基を導入したカルボン酸アニオン³⁷⁾も水蒸気吸収能に優れることが明らかとなっています。一方、イミダゾリウムカチオンのアルキル側鎖の伸長や 2-位のメチル化により、水蒸気吸収量が低下するものの、その影響はアニオンと比べて小さいことが示されています³⁴⁾。これらの結果から、イオンサイズが比較的小さく、水素結合受容能の高いオキソ酸アニオンやハロゲンアニオンを有するイオン液体が、優れた水蒸気吸収能を持つことが結論付けられます。IR 分光法³⁸⁾や分子動力学計算³⁹⁾により、上述したイオン液体の水蒸気吸収量の序列は、水とアニオンとの水素結合の強さで概ね説明できることが報告されています。

水蒸気を可逆的に吸放出する材料は、ヒートポンプや除湿・脱水技術などで利用されています。例えば、LiBr 水溶液は吸収式冷凍機に用いられていますが、水の放出に 100°C以上の熱源が必要であることや、冷却・脱水による塩の凝固、金属腐食などの課題があります。イオン液体はこのような課題を克服できる新しい吸収液として期待されていますが、水蒸気の吸放出挙動や熱物性など重要な因子の報告が乏しく、未だ分子構造との相関も確立されていません^{40,41)}。筆者らは、幅広い温度条件で大気圧以下の気液平衡を測定できる装置(図 8)を製作しました。これを用いて、イオン液体の水蒸気吸収量を精密に測定し、イオン液体の分子構造の最適化を進めることで、各種プロセスの高効率化を目指しています。

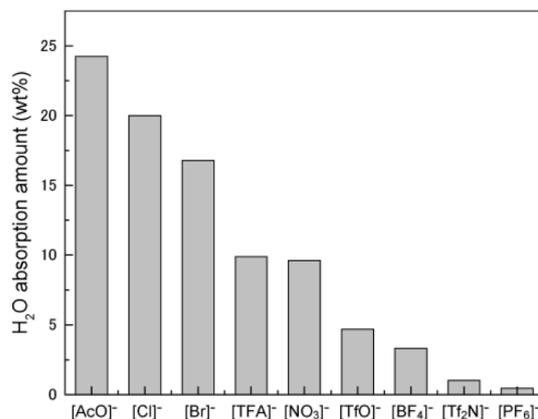


図7 [C₄mim]⁺系イオン液体の水蒸気吸収量のアニオン依存性

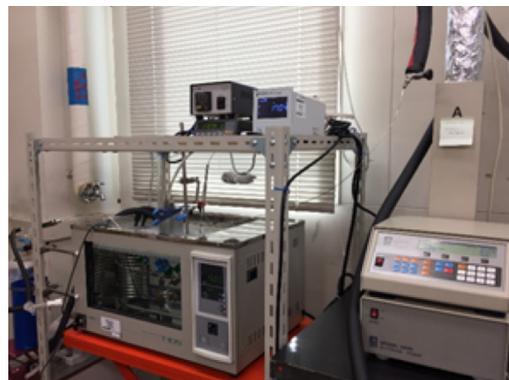


図8 水蒸気用気液平衡装置

5. おわりに

本稿では、イオン液体を用いたガス吸収・分離技術について、その科学的な特徴を中心に概説しました。イオン液体は低揮発性や難燃性、優れた熱・化学的安定性などの利点を有しますが、それらに加えてイオン液体の持つ多様性は研究に携わっている多くの研究者や技術者を魅了していることと思います。ここでは、二酸化炭素、アンモニア、水蒸気といった特徴的なガス種を採り上げましたが、それらガス種が異なるだけでイオン液体は全く違った振る舞いをします。ある目的で合成したイオン液体が予想に反して良い性能を示さずがっかりしたことがあります。後で違う用途で役に立つなど嬉しい記憶もあります。イオン液体の研究が進んだことで、二酸化炭素の吸収液の科学は確実に進歩したと感じます。今後、ゲル化や複合化など材料技術との融合を含め、さらに発展が期待されます。イオン液体の科学談義を始めるときりがなくなってしまうかもしれませんが、イオン液体の益々の発展と実社会での利用促進に向けて微力ながらも取り組んで参りたいと思います。

最後になりますが、筆者らの研究を進める上で、貴重なサンプルのご提供や依頼測定などご協力いただいた共同研究者の方々に深く感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) イオン液体研究会監修、「イオン液体の科学---新世代液体への挑戦」、丸善 (2012).
- 2) 渡邊正義監修、「イオン液体研究最前線と社会実装」、シーエムシー出版 (2016).
- 3) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, 399, 28.
- 4) T. Makino and M. Kanakubo, *J. Jpn. Petroleum Institute*, **2016**, 59, 109.
- 5) E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 926.
- 6) H. Yu, Y.-T. Wu, Y.-Y. Jiang, Z. Zhou, and Z.-B. Zhang, *New J. Chem.*, **2009**, 33, 2385.

- 7) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, and J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 2116.
- 8) B. F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B. E. Gurkan, Z. K. Lopez, E. A. Price, Y. Huang, and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 9140.
- 9) T. Makino, M. Kanakubo, E. Kamio, H. Takaba, and H. Matsuyama, *Fluid Phase Equilib.*, **2016**, 420, 89.
- 10) M. Kanakubo, T. Makino, S. Nakayama, and M. Iida, 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015).
- 11) R. Vijayraghavan, S. J. Pas, E. I. Izgorodina, and D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 19994.
- 12) C. Wang, Y. Guo, X. Zhu, G. Cui, H. Li, and S. Dai, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 6526.
- 13) 金久保光央、牧野貴至、第7回イオン液体討論会、金沢 (2016).
- 14) C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Liand, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 5978.
- 15) C. Wang, H. Luo, H. Li, X. Zhu, B. Yu, and S. Dai, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 2153.
- 16) C. Wang, X. Luo, H. Luo, D. E. Jiang, H. Li, and S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 4918.
- 17) B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, and W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 3494.
- 18) A. Yokozeki, M. B. Shiflett, C. P. Junk, L. M. Grieco, and T. Foo, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 16654.
- 19) G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, and R. D. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 12024.
- 20) T. Makino, T. Umecky, Y. Kameda, and M. Kanakubo, 6th International Congress on Ionic Liquids, Korea (2015).
- 21) M. Kanakubo, T. Makino, and T. Umecky, *J. Mol. Liq.*, **2016**, 217, 112.
- 22) T. Makino, T. Umecky, and M. Kanakubo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2016**, 55, 12949.
- 23) M. Kanakubo, T. Makino, T. Umecky, and M. Sakurai, *Fluid Phase Equilib.*, **2016**, 420, 74.
- 24) A. Yokozeki, and M. B. Shiflett, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 1605.
- 25) A. Yokozeki, and M. B. Shiflett, *Appl. Energy*, **2007**, 84, 1258.
- 26) W. Shi, and E. J. Maginn, *AIChE J.*, **2009**, 55, 2414.
- 27) J. Huang, A. Riisager, R. W. Berg, and R. Fehrmann, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2008**, 279, 170.
- 28) G. Li, Q. Zhou, X. Zhang, L. Wan, S. Zhang, and J. Li, *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, 297, 34.
- 29) J. Palomar, M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, F. Rodriguez, and J. J. Rodriguez, *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 82, 43.
- 30) T. Makino, and M. Kanakubo, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Austria (2016).

Topics

- 31) K. R. Seddon, A. Stark, and M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2275.
- 32) S. Cuadrado-Prado, M. Domínguez-Pérez, E. Rilo, S. García-Garabal, L. Segade, C. Franjo, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.*, **2009**, 278, 36.
- 33) F. D. Francesco, N. Calisi, M. Creatini, B. Melai, P. Salvo, and C. Chiappe, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1712.
- 34) Y. Cao, Y. Chen, X. Sun, Z. Zhang, and T. Mu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 12252.
- 35) Y. Chen, Y. Cao, X. Lu, C. Zhao, C. Yana, and T. Mu, *New J. Chem.*, **2013**, 37, 1959.
- 36) R. Kato and J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 231, 38.
- 37) D. Constantinescu, and K. Schaber, *J. Chem. Eng. Data*, **2007**, 52, 1280.
- 38) L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 5192.
- 39) W. Shi, K. Damodaran, H. B. Nulwala, and D. R. Luebke, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 15897.
- 40) L. Dong, D. Zheng, N. Nie, and Y. Li, *Appl. Energy*, **2012**, 98, 326.
- 41) S. Popp, A. Bösmann, R. Wölfel, and P. Wasserscheid, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2015**, 3, 750.

第7回イオン液体討論会 開催報告

金沢大学 理工研究域 自然システム学系
遠藤太佳嗣、高橋憲司

去る平成28年度10月24日(月)～25日(火)、石川県金沢市にある、金沢市文化ホールにて、第7回イオン液体討論会が開催されましたので、実行委員を代表して、ご報告させていただきます。今回は、総参加人数208名で、口頭発表29件、特別講演4件、ポスター発表94件となりました。北陸新幹線が開通して、関東からの交通の便が良くなったとはいえ、ほとんどの方々は遠方からご参加だったこともあり、ここ最近の討論会(250名程度)と比べると、やや人数が少なかったようです。



口頭発表(左)及びポスター発表(右)の様子

一方、本討論会は、例年とは少し、或いは大きく異なる点もいくつかあります。これらは、イオン液体研究会或いは討論会の発展の一端を表しているものではないかと思われますので、少し詳しくご紹介したいと思います。

- ① 本討論会から、初めてイオン液体討論会の英語での正式名称が公開されました。これは、本年、世話人の皆様に決定されたものであり、”xxth Symposium on Ionic Liquids in Japan”というものになります。今後、英語で本討論会を表記される場合は、こちらの名称をお使いください。
- ② これまで以上の多くの海外の研究者に、特別講演をお願いしました。Dr. Cristina Silva Pereira (ITQB-UNL), Dr. Jason Hallett (Imperial College London), Dr. Blake A. Simmons (Joint BioEnergy Institute), Prof. Edward Castner, Jr. (The State University of New Jersey)の4名です。また、口頭発表やポスター発表でも海外の学生或いは研究者による発表がかなり見られました。①と合わせて、イオン液体討論会のグロー

Organize

バル化が進んでいることを示しているのではないかと考えられます。

- ③ 討論会前日の23日(日)の午後に、同じ会場で、「第1回イオン液体研究会 若手の会」を初の試みとして開催いたしました。50名以上の参加者があり、これまでやや希薄であった若手同士の交流が大きく深まったとともに、「新しいイオン液体研究を、若手が切り開いていくんだ!」という気概を共有できた、意義深い会だったと感じています。
- ④ 懇親会にて、企業の方からの発表を2件(広栄化学工業株式会社様、関東化学株式会社様)設けさせて頂きました。こちらも初めての試みです。これまでイオン液体の研究発表は大学がほとんどでした。イオン液体の研究をより加速させるためには、基礎的な面だけではなく、応用面、究極的には社会実装まで考慮しなければなりません。社会実装の為には、企業の参加は必要不可欠です。企業の方々がどのような視点からイオン液体を見、そして取り扱われているのかを知るのに、良い機会になったのではないかと考えております。
- ⑤ ポスター賞につきまして、従来の最優秀賞、優秀賞に加えて、英国王立化学会のご厚意により、今年から Green Chemistry 賞と Chemical Communications 賞を、新たに設けることができました。(また、幸いにもそのうちの一つを、当研究室の修士の学生が頂くことができました。)日本のイオン液体研究の存在感の賜物だと思われま



授賞式後、伊藤先生、ポスター賞受賞者、海外からの特別講演者を交えて

以上のように、特色ある討論会であったと自負しております。一方で、運営側として反省点も多々あることも否めません。細かい点を挙げればきりがありませんが、金沢マラソンと日程が若干重なってしまい、ホテルの確保が若干困難であったこと、また、当日はレーザーポインターが非常に見づらかったことなど、皆様にはご迷惑をお掛けいたしました。

Organize

この場を借りて、お詫び申し上げます。実行委員で反省点を話し合い、資料にまとめましたので、今後の討論会開催に引き継いでいけたらと思います。

最後になりましたが、前回の第6回イオン液体討論会の実行委員長であられました、同志社大学の木村先生には、今回も実行委員として、多方面からご助力頂きました。また、同じく前回の実行委員であります八坂先生にも、運営する上での種々の資料を、ご厚意で提供頂きました。感謝申し上げます。加えて、株式会社ポラリスの笹部様、三谷様、更に、実行委員として名前が入っていませんでしたが、当研究室の奥田秘書、加藤秘書には、実行委員以上のご尽力を頂いたのではないかと考えています。誠に有難うございました。

次回のイオン液体討論会は東京農工大学の野先生、中村先生のお世話と聞いております。討論会の成功は疑うべくもありません。大変楽しみにしております。どうぞ、宜しくお願い致します。

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science- PRiME 2016

Keio University
Sharmin Sultana

Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME) meeting held in every four years is considered as the largest most significant research conference in the world. This international event is the joint effort of the Electrochemical Society (ECS), The Electrochemical Society of Japan (ECSJ), and The Korean Electrochemical Society (KECS), with the technical co-sponsorship of the Chinese Society of Electrochemistry, the Electrochemistry Division of the Royal Australian Chemical Institute, the Japan Society of Applied Physics, the Korean Physical Society Semiconductor Division, and the Semiconductor Physics Division of the Chinese Physics Society. The PRiME meeting was established at Hawaii, United States of America, in 1987. In the year 2016, the seventh international research conference, PRiME 2016, was held from 2nd to 7th October, once again at the beautiful island, Oahu, in Hawaii. PRiME 2016 offered 56 topical symposia and 4182 technical presentations of interdisciplinary research from around the world, ranging from renewable energy, corrosion division, bioelectrochemistry, electrochemical engineering and communication technology.

Hawaii, a popular destination for tourists, because of its natural scenery, warm tropical climate, abundance of public beaches, oceanic surroundings, and active volcanoes. PRiME 2016 held at the Hilton Hawaiian Village and the Hawaii Convention Center, in the captivating city, Hawaii. The technical sessions, general poster session and lineup of international exhibitors were allotted at the Hawaii Convention Center. The Hawaii Convention Center was an enjoyable twenty minute walk from the Hilton Hawaiian Village resort. However, a complimentary shuttle service was provided between the Hitton Hawaiian Village and Hawaii Convention Center throughout the event from 2nd to 7th October, 2016. To participate the PRiME 2016 meeting, we arrived at Honolulu on 2nd October after having a long haul flight from Tokyo to Honolulu. I, along with my research supervisor Professor Yasushi Katayama of Keio University and my other lab members checked in the Hilton Hawaiian Village hotel and had an outstanding six-days stay at the hotel. Hilton Hawaiian Village resort is known as one of the most iconic hotel, located near Waikiki beach in Hawaii. The hotel is massive, having several restaurants, pools, gardens and the live music at cocktail bar. The resort provided us with a stunning view of the gardens and eye-catching natural beauty of the ocean.

Report



Fig. 1 Hanauma Bay, Oahu Island

We have attended several symposia allocated at the Hawaii Convention Center throughout the week. The plenary lecture was given by Professor Michael Graetzel of Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Switzerland on “Photoelectrochemical Cells for the Generation of Electricity and Fuels from Sunlight” at 3rd October, 2016. I had listened many important talks delivered by several esteemed scientists from various universities and institutions in the symposia including Molten Salts and Ionic Liquids, Electrodeposition for Energy Applications, and Advances in Electrolytes for Lithium Batteries and others offered by PRiME 2016. I had a presentation in the Molten Salts and Ionic Liquids Symposium on 6th October. The presentation sessions were end up with effective comments and discussions. I could learn various methodology and advances in the electrodeposition section as well as ionic liquids and so on from the presentation sessions. The lectures in different topics was absolutely excellent to meet the expectations from scientific conference. A general student poster session was also held on 4th and 5th October at the Exhibit Hall 2 of Hawaii Convention Center. The participants of the meeting joined the community with cold drinks and delicious snacks while browsing through the posters. The top three poster presentations in electrochemical category and top two posters in solid state category were recognized winners of the General Student Poster Session Awards. Beside the scientific and technical sessions, PRiME organized several exciting ticketed events, which include, Student Mixture, Luau by the Lagoon, and Hike Diamond Head Crater to enjoy a taste of “real” Hawaii, the traditional entertainment, drinks and foods and to say “Aloha” to the peers.

ECS provided us with talks by the valued scientists throughout the meeting who have won the awards of the Division and Society awards. It gave me immense pleasure to attend such a talk of The Max Bredig Award in Molten Salts and Ionic Liquid Chemistry on 6th October at Hawaii Convention Center. The winner of this award,

Report

Professor Masayoshi Watanabe of Yokohama National University delivered a profound talk on “Design and Electrochemical Application of Ionic Liquids Based on an Understanding of Their Nature”. Professor Watanabe’s research activity including block copolymer assembly in ionic liquids and nano-structured materials has led to the realization of key materials for the advancement of electrochemical devices. Amidst the several special events, The Max Bredig Award in Molten Salt Chemistry Address and Banquet was scheduled on 6th October from 18:30 to 21:00 at Hilton Hawaiian Village Hotel. The award was presented to the recipient during the event. The participants enjoyed a talk by Professor Watanabe about the philosophy of his profession and research while having a delicious dinner at the ballroom.



Fig. 2 The Max Bredig Award in Molten Salt Chemistry Address and Banquet

It was great pleasure to join such a largest event on electrochemical and solid state science and to meet the academics and experts from around the world. It was also worth having Hawaiian food and snapping some stunning photos of the beautiful Waikiki beach and Diamond Head as well. In closing, it could be said that, the spontaneous participations of the contributors including faculty, professors, research fellow, students, company personnel and exhibitors at the featured events organized by PRiME 2016 throughout the week made this joint international event successful and memorable one.

5th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (APCIL-5) 参加報告

東京農工大学大学院生命工学専攻 大野研究室
博士前期課程 2年 真田美希

2016年10月26日から4日間、中国の杭州で開催された5th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes (APCIL-5)に参加しました。杭州は中国の東側、上海の南に隣接し、街は西湖と呼ばれる大きな湖を中心に多くの歴史的建造物や繁華街でにぎわっていました。学会会場も西湖まで徒歩圏内に位置し、観光や会場外での食事など市内観光にも絶好のロケーションでした。西湖は1周15kmほどですが、さすがは中国の観光名所、周回する遊歩道はどこも人であふれかえっており、トロリーも立ち往生してしまうほどでした。レストランでは中国語で書かれたメニューの意味を漢字から推測して注文してみるという、中国ならではの楽しみ方を満喫することができました。

今回参加した学会は主にグリーンエネルギーや環境へのイオン液体の応用について焦点を当てた学会であり、130件のポスター発表と60件以上の口頭発表に加え、世界の著名な教授らによるPlenaryも10件以上行われました。口頭発表では、3つのセッションに分かれて議論が行われ、自身の興味のある会場を選んで参加することができました。今回の学会はこれまで私が参加した学会に比べて、周辺機器（発表スライド・マイク等）のトラブルが多かったように感じました。しかしそのトラブルを笑いに変えて、発表者の不安や焦りを取り去るような教授らによる雰囲気づくりによって、最後まで良い発表が行われていたと強く感じました。私自身は、今回初めて国際学会での口頭発表を行いました。自分の英語は伝わるだろうか、最後までしっかり発表できるだろうかなどポスター発表に挑むときとは違った緊張感でいっぱいでした。実際の発表は緊張のあまりほとんど覚えていないのですが、質疑応答の場面で質問者の発言を正確に理解することができず、ディスカッションを思うように進められなかったのが心残りです。しかしながら、多くの人の前で英語発表を行うという経験を通して、また一つ自分の中の殻を破ることができたと感じています。さらに、発表後には様々な国の研究者と意見交換を行いました。多くの研究者が話しかけに来てくださり、自分の発表に興味を持っていただけたことを非常に嬉しく感じました。

今回の学会ではイオン液体を研究する多くの研究者が集い、自らの研究の糧となる様々なことを学ぶことができました。また、口頭発表への参加は、学会当日はもちろんのこと、本番に至るまでの準備も含めて自分を大きく成長させる貴重な経験でした。この学会を通して学んだことを、研究や自身の今後の成長につなげていきたいと思えます。



観光客でいっぱいの遊歩道と立ち往生する西湖周回トロリー



バンケットの様子
中華料理のフルコース



学会会場にて大野先生と

留学体験記～マサチューセッツ工科大学～

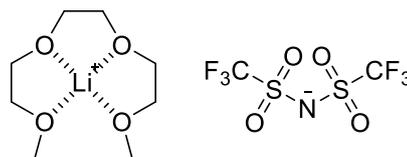
横浜国立大学大学院工学府 渡邊・獨古研究室
博士課程後期 3年 多々良 涼一

1. はじめに

私は 2015 年 9 月から 2016 年 2 月までの半年間、米国マサチューセッツ工科大学 (Massachusetts Institute of Technology、以下 MIT) の Yang Shao-Horn 教授の元に留学させて頂きました。この留学は Sabbatical Leave を取得され、先に Visiting Professor として渡航されていた当研究室の獨古薫先生にご紹介頂き実現したものです。半年間という長いような短いような期間の経験ではありますが、今後留学を検討される方の一助となれば幸いです。また本執筆の機会をくださいました編集委員の小久保尚先生、学生の身でありながら MIT で研究するチャンスをお与えいただき予算面から現地の生活までサポート頂きました獨古薫先生と奥様、そして快く送り出してくださいました渡邊正義先生にこの場を借りて感謝申し上げます。

2. 研究

私は学部生の頃から博士課程まで一貫して横浜国大の渡邊・獨古研究室に所属しておりました。研究テーマとしては、溶媒和イオン液体のリチウム電池電解質としての適用を検討しております。溶媒和イオン液体とは、リチウム塩とトリグリムのような多座配位性のオリゴエーテルをモル比



溶媒和イオン液体の一例

1:1 に混ぜ合わせることによって、安定かつ長寿命な溶媒和カチオンが形成され、「塩と溶媒の混合物」であるにもかかわらずイオン液体的な挙動をみせる非常に興味深い物質です。溶媒を加えているにもかかわらず溶媒としての性質を示さない(溶媒はすべて溶媒和カチオン形成に使われ、フリーな溶媒が系中に存在しない)ことから、本系中での電極反応においては反応中間体の溶解度が一般の電解液系に比べ極めて低くなるなど、特異な電極反応機構を示します。我々は溶液化学的な評価から電池適用まで検討しておりますが、Shao-Horn 教授のグループでは電解液に焦点を当てるといよりもむしろ電極触媒の評価や薄膜電極・CNT 電極などを用いた反応機構解析を得意としていますので、私の系を Shao-Horn 教授の元で評価させて頂こうということで渡航させて頂きました。

3. 留学手続き

どの留学体験記を読んでも大体書いてあることではありますが、ビザ取得の手続きから現地での生活の立ち上げは非常にわかりづらく、また時間がかかるものでした。ビザは渡航の 4 ヶ月以上前から話を始めていたにもかかわらず最終的に取得できたのは開始予定日の 1 週間前、そこから押さえられるフライトなどあるはずもなく(ビジネスク

Report

ラスならありましたが！)、結局 1 週間程度遅れての入国となりました。ビザ書類に関する説明も極めて分かりづらく、微妙な表現に困惑して当研究室のカナダ人 PD に読んでもらっても「どちらともとれる」とまさかの回答でした。いま思えば、アメリカの事務などは催促してなんぼと言いますか、主張しないとなかなか進めてくれません。これは文化の違いなので仕方ないと割り切ってガンガン催促するべきでした。住む場所に関しては、ボストンは学園都市のため(ハーバード大学やボストン大学、マサチューセッツ大学、タフツ大学、ウェルズリー大学 etc. また音楽業界では有名なバークリー音楽院もあります)、全米でもアパートの需給が需要側に振り切っている都市ですので物件探しも一筋縄ではいきません。幸いにも横浜国大 福田淳二先生のご紹介で、MIT にて既に PD をしていた日本人の方をご紹介頂き、ルームシェアなど詳しいお話を伺うことができました。最終的には半年間の渡航でルームシェアというのも厳しいということで(面接があったり条件があったりしてすぐには入居できません)、ゲストハウスのようなところを長期に借りることで決着がつけました。これも渡航の 2 週間前でした。



マサチューセッツ工科大学

4. 渡航先の研究室にて

意外でしたが、MIT の大学院にはアメリカ人はほとんどおらず、全体の 8 割方は留学生でした(学部生にはアメリカ人が多いと思います)。その一部のネイティブの英語が全然聞き取れず、また私の英語を聞き取ってもらえず大変苦労したのですが、ボスが中国系ということで先生の言っていることが聞き取れない、という最悪の事態が避けられたのは幸いでした。

私が在籍した時の人数構成は、教員は教授のみで常勤の秘書さん 2 人でサポート、PD が 8 人、博士課程の学生が 16 人、その他私のようなビジターが数名という形です。日本との違いとしては、マスターの学生というのは基本的にはおらず、全員が PhD の取得を目指しているという点でしょうか。海外の研究室というとボスも非常にフレンドリーで学生と毎日世間話を…ということ想像したのですが、たしかにファーストネームで呼びますしフレンドリーではありましたが、ボスのあまりの忙しさに先生とディスカッションするためだけに秘書さんにメールでアポをとる必要があったときは本当に驚きました(そこにいるのに！という感じです)。半年の滞在で個人的に話した回数は両手で数えられるくらいでしょうか。むしろ帰国後に国際学会で度々お会いしていますが、その時の方ががつつり話せたほどです。普段の研究・議論は主に博士課程後半の学生や PD と共に行っていました。

研究室で驚いたのは、学生のディスカッションのあまりのレベルの高さです。ゼミで

Report

は先生は少しコメントするだけで学生・PD がどんどん議論を展開していきますし、普段からもそこらのホワイトボードで活発に議論が行われ、お互いに特異な分野について熱弁をふるいます。学生はさすが MIT に入っただけあってすさまじく頭が切れますし、PD は様々なバックグラウンドを持った人が集まっているので色々な角度から議論が進みます。ただ、意外と的外れなコメントをしていることも多く(話が自分の専門に及んでくるとよくわかります)、やはり全員が積極的に議論する姿勢というのがこの高レベルのディスカッションを作るのだなと感じました。

その一方、実験技術は日本人の水準が圧倒的に高いことを痛感しました。これもよく言われていることですが、渡航前はまさかそんなこともないだろうと話半分にも思っておりましたら、そんなことは大ありで、こんな雑な条件でやっていたのかと愕然としたことも多々ありました。メリット/デメリットは表裏一体だとは思いますが、例えば実験で不思議な結果が出たとき、私の感覚だととりあえずもう 1 回やってみる方が先なのですが、彼らはいきなりセオリーの組み立てに入ります。渡航中、同僚たちに「とりあえずもう 1 回やってみよう！」と何度言ったかわかりません。しかしながら、実験 1 つ終わる度に熟慮するその姿勢は大変尊敬できるものでした。

5. 終わりに

渡航したての私は、留学生ばかりの研究室内でも圧倒的に英語が下手で、あまり話してくれない人もいました。しかしながら、めげずに話しかける、とにかく実験してデータを出す、研究室中の(私の感覚では完全に故障しているけれども彼らは気づかず普通に使っている)装置を日本の研究室で培った技術で直してみたりとしているうちになんとなく打ち解け、最後には Visiting student には珍しく送別会まで開いてくださいました。最初はあんなに高圧的だった(私の英語が聞き取れなくてイライラしたようです)ポーランド人の PD が、いつの間にか仲良くなり、最後の方には Hey Ryoichi! と実験の相談に来てくれるようになったのは感慨深いものがありました。今後留学を検討されている方は、最初は手続きや英語など厳しいことも多いと思いますが、是非頑張って挑戦して頂きたいと思います。



送別会にて(右から 2 人目が筆者)



夜になると誰かがいつの間にかピザを注文しパーティーが始まります

研究室紹介 ～鳥取大学 伊藤研究室～

鳥取大学 大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻
角谷詩歩・佐々木紀彦・西原 孝・半田尚之

【研究室について】

鳥取大学伊藤研究室は2002年に始まり、今年で創設15年になります。2017年2月現在は、伊藤敏幸教授・野上敏材准教授・早瀬修一助教の3名の教員と秘書の稲葉佳恵さん、23名の学生(D:M:B=2:12:9、博士課程1名はインドから)の総勢27名で構成されています。

研究室の名称は有機合成化学研究室ですが、通常の有機合成化学の研究室に比べると研究内容は多岐にわたっています。有機合成の素反応開発(ポイントフッ素化合物、鉄触媒反応)、電解自動合成によるオリゴ糖合成、新規イオン液体合成、イオン液体による酵素活性化、アミノ酸イオン液体によるバイオマス変換、有機薄膜用フラーレン誘導体合成、最近ではイオン液体内包型抵抗可変型メモリ(CB-RAM)の研究を行っています(図1)。実験報告会(Monthly Report, MRと略して言っています)では、このような多岐にわたる研究データが出てきますので、卒業研究生の時にはかなり面食らいましたが、1年も経つと耳学問でほぼ内容が理解できるようになりました。学会に参加して他大学の方と話しましたが、私たちの研究室のように研究テーマが幅広いところはありませんので、かなりユニークな研究室だと思われれます。



図1. 伊藤研究室で現在展開中の研究テーマ

Laboratory

【研究室の生活】

研究室の日常について紹介します。研究室は朝 8:35 の朝礼から始まります。先生の「今日は何をするんだい?」という質問に各自、一言答えて、その後に先生方から本日の行事や伝達事項があります。いわば儀式みたいなものですが、このような朝礼をしている研究室は工学部唯一で、夜型生活が染みこんでいた自分たちにとっては、相当厳しいですが、研究室で過ごす内に、朝きちんと起きる生活習慣がついたような気がします。昔は 8:30 始まりだったということですが、以前に倉吉から JR で通っていた先輩がいて、鳥取大学前に着く時間が 8:22 のため、あまりにギリギリなので、せめて 35 分始まりにして欲しいと伊藤先生に頼んでこの微妙な時間になったそうです。私たち学生にとって朝の 5 分は超貴重ですから、35 分始まりのきっかけを作った先輩に感謝しています。図 2 に研究室の生活をまとめました。

伊藤研究室の生活

■ 朝のミーティング 8:35

■ 水曜: Monthly Report (実験報告会) (通年)
PM 4:30~PM 6:00. 2班にわかれて隔週で実験結果を報告。

■ 木曜: Current Topics (通年) 後期は物質工学ゼミナール
PM 4:30~6:00. 最新の文献を紹介し、有機合成反応を実験的 慶応大学山田, 台湾師範大学宋教授のセミナーに勉強する。

■ 土曜: 問題演習 (有機合成化学および機器分析) (前期のみ)
AM 10:00~12:00 有機合成演習, 有機化学演習, NMR構造解析演習, 演習問題を解いて有機化学の実力をつける。
他にも自主ゼミ有り

■ 主な参加学会と行事

- 新人歓迎バーベキュー (4月)
- 有機電子移動化学討論会 (6月)
- 有機合成化学協会化学道場 (9月)
- フッ素化学討論会 (10月)
- イオン液体討論会 (10月か11月)
- 有機典型元素化学討論会 (11月)
- 生体触媒化学シンポジウム
- 日本化学会春季年会 (3月末)
- 電気化学学会 (3月末)
- プラス 国際学会



鈴木-宮浦反応で高名な宮浦教授のセミナー



図 2. 伊藤研の生活

研究室の始まり時間は決まっていますが、終了時刻は決まっていません。でも、大抵の学生は 9 時か 10 時までいることが多いようです。ただし、「9 時を過ぎたら絶対に反応を仕込まない」、「徹夜実験はしない」、というのが研究室のルールになっています。伊藤先生は午後 8 時前には帰宅されますが、その代わり朝は異常なくらい早く、私たちが登校した時には、すでに全ての実験室を解錠して、教授室で仕事をされています。野上先生は夜 7 時頃にお食事にお家に帰られた後、再び研究室に戻ってこられます。

研究分野を反映して参加する学会も日本化学会のみならず、電気化学会、有機電子移動討論会、有機合成化学協会の化学道場、フッ素化学討論会、イオン液体討論会、生体触媒化学シンポジウム、有機典型元素化学討論会と多岐にわたり、それぞれのグループで参加しています。また、2015 年 12 月の Pacificchem には全員が参加してハワイをエ

Laboratory

ンジョイしました（学会発表や講演も含め）。

毎週水曜日の5限目にMR、木曜日の5限目にCT（Current Topicsの略で、いわゆる文献発表ゼミ）、前期は土曜日の午前中に演習のゼミがあります。糖合成のグループは、これらに加えて、学内で糖合成を行っている地域学部の田村教授、農学部の一柳教授のグループと合同で月曜5限目に合同文献ゼミを行っています。

CTでは4年生は生理活性天然物の全合成の新着論文を読んで発表することになっています。現在のところ、研究室で生理活性化合物の全合成研究をしているわけではありませんが、全合成の論文を読むことで多くの化学反応を学べますし、反応メカニズムの勉強になるからです。ところで、4年生の論文はメンターを務める私たち大学院生が4年生の論文を選んでいきます。今までは主にJACS, Angew. Chem. Int. Ed.から新着論文を選んでいました。ところが、昨年4月からWileyの論文が読めなくなり論文選択に非常に困っています。実は、SciFinderも止められそうになり、伊藤先生が運動してSciFinderは継続に決まったのだそうです。SciFinderが無くなったら、私たち有機合成化学の研究室は研究ができなくなりますので良かったです。せめて、情報だけは全国の国立大学で格差がないようにして欲しいと思います。

4年生が配属になると、いつも4月4日から5日に新歓コンパを行います。晴天の場合は、近くの湖山池の中に浮かぶ青島でお昼のバーベキューが定番で、定位置の桜の木の前で写真を撮るのが決まりになっています。図3に昨年4月の集合写真を載せます。このあと、夜は飲み屋さんに出かけるのが年中行事です。この他にも院試激励会や忘年会など定番の飲み会に加え、不定期で行われるスポーツレクリエーションやリング狩りや梨狩りなど鳥取ならではのイベントも通じて、研究室メンバーの親睦を深めています。



図3. 研究室メンバー

研究室に配属された4年生は、私たち修士の学生がメンターを務めて4月中は全員がイオン液体の合成とアルドール反応を体験し、この過程で今後の研究に必要な機器分析、カラムクロマト、シリカゲルTLC、蒸留操作などの基本を学んでいます。このあとで、先生から提示されたテーマを選び、研究がスタートします。

大学院への進学率は、鳥取大伊藤研15年間の平均81%で、化学・生物応用工学専攻では一番進学率が高い研究室ですが、博士まで行く学生は少ないのが実情です。鳥取大

伊藤研出身者の博士号取得者は7名で、さらに社会人入学で伊藤研から学位を取られた方が2名います。なお、鳥取大伊藤研の博士課程最初の卒業である韓世輝さんは、現在、ハルビン工業大学の教授です。

【主な研究内容】

イオン液体分野のみに絞り、現在進行中の主な研究テーマを簡単に紹介します。

1. イオン液体による酵素活性化

私たちの研究室はイオン液体溶媒を使用するリパーゼの反応の創始者であり¹⁾、さらにアルキル PEG 硫酸=イミダゾリウムでリパーゼをコーティング処理すると様々なアルコールの不斉アシル化速度が飛躍的に向上することを見いだしています²⁾。さらに、イオン液体コーティング酵素をイオン液体溶媒中で使用してリサイクル使用が容易になることを明らかにしました³⁾。イオン液体中でイオン液体コーティング酵素の反応をおこなっているなかで、コーティング用イオン液体のカチオンで基質特性が変化することがわかってきました⁴⁾。これを契機に、カチオン構造に注目してリパーゼ活性化に効果のあるコーティング剤イオン液体のデザインを検討しています。

2. イオン液体によるバイオマス変換

アミノ酸を対アニオンとするアンモニウム塩イオン液体がセルロースを溶かすことを見つけ⁵⁾、ここからスタートしてリグニンを溶かすアミノ酸イオン液体⁶⁾、これらのイオン液体と DMSO などの極性非プロトン性を混合すると低粘性でさらに溶解性があがること⁷⁾、また、ホスホニウムアニオンを対イオンとするイオン液体がセルロースを溶かすことを見いだしました⁸⁾。現在は、極性非プロトン性溶媒とアミノ酸イオン液体の混合溶液でバイオマスを溶かし、そのまま官能基変換を検討しています。

3. リチウム電池用イオン液体デザイン

坂口研究室との共同研究でシリコン電極リチウム電池用のイオン液体デザインを検討しています。シリコン電極は炭素電極に較べると理論容量が10倍なのですが、充放電で体積変化が大きいためリサイクル特性が悪いという問題点がありました。私たちはイオン液体のカチオンにアルキルエーテル鎖を導入することで、半クラウンエーテルとしてリチウムカチオンを捕捉し、リチウムカチオンの負極への移動がスムーズになると考え、実際にアルキルエーテル基を持つホスホニウム塩、あるいはピロリジウム塩イオン液体を使用することでサイクル特性が向上することを明らかにしています⁹⁾。ただし、この効果は当初に考えたリチウムイオンの移動の促進効果よりは、負極の界面で生じる被膜組成が効いていることがわかってきました¹⁰⁾。電池の媒体用に高純度でアルキルエーテル鎖を持つイオン液体を、マイクロリアクターを使用して高純度で合成する方法を開発し¹¹⁾、現在、系統的にエーテル酸素の位置を変化させたイオン液体を合成し、その電気化学的特性や、リチウム電池の溶媒に使用した場合の効果を調べています¹²⁾。

4. イオン液体タグを活用するオリゴ糖合成

従来、イオン液体タグは精製操作の簡便化の観点で使われてきました。私たちの研究

Laboratory

室では電気化学的に糖アクセプターを活性化することで、オリゴ糖の自動合成を達成しています¹³⁾。電気化学反応ですから当然、電解質を加える必要があります。そこで、イオン液体タグ構造があれば、電解質フリーの電気化学反応が可能となると考え、イオン液体タグ構造を導入したところ、グリコシド結合の α 、 β 選択性も制御できることを見いだしました¹⁴⁾。イオン液体タグを使用したオリゴ糖の全合成も最近完成しました¹⁵⁾。

5. イオン液体内包型抵抗可変型メモリ

現在、伊藤先生の力が最も入っているテーマで、電気電子工学の木下准教授のグループとの共同研究です。次世代不揮発性メモリとして期待されている CB-RAM の性能がイオン液体で向上することを明らかにしました¹⁶⁾。前号のサーキュラーで簡単な総説を載せています¹⁷⁾。もちろん、抵抗可変型メモリにイオン液体を供給した最初の例であり、本分野の創始になります。うまく進行すると、現在の NANDA フラッシュメモリの 10 分の 1 の電圧で駆動、1000 倍の速度で動作し、しかも、ハードディスクなみの容量を持つ不揮発性ストレージメモリができるかもしれません。鳥取発の研究でコンピュータの設計そのものが変わる可能性があります。

私たちは、鳥取という田舎の大学で、電子ジャーナルの問題など、大規模大学にはない研究環境のハンディがありますが、イオン液体の研究分野をリードしていけるような研究ができるといいな、と思って研究を頑張っています。2018 年には鳥取での 2 回目の討論会が予定されています。この討論会に引き続き、アジアパシフィックイオン液体コンgres (APCIL) も続いて開催予定です (図 4)。2011 年 1 月に鳥取で開催された第 1 回イオン液体討論会は大雪のために、皆さん苦勞して鳥取にたどり着かれたと聞いています。今度は雪の心配のない季節です。多くの方に参加していただけることを願っています。

APCIL-6 October 31 – November 2, 2018
Yonago City Hall, Yonago, Tottori, Japan

The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes

October 29-30, 2018:
9th Symposium on Ionic Liquids
in Japan shall be held at the
same place

Host: Ionic Liquid Research Association Japan
Organizer: Tottori University, Center for Research on Green Sustainable Chemistry
Co-organizer (tentative): The Chemical Society of Japan, The Electrochemical Society of Japan, The Society of Polymer Science Japan, The Japanese Society for Process Chemistry

Access by air: From Tokyo (Haneda) 1 hr 20 min.
From Incheon (Korea) 1 hr 40 min.
From Hong Kong (China) 3 hrs 5 min.

YONAGO 米子

Yonago city
Kaikie hot-spring resort

Mt. Daisen

dellicious crab

Adachi Museum
The finest Japanese garden chosen by
"The New York Times"

Matsue Castle
(National treasure)

Izumo Taisha Shrine

Web site shall be open in 2017. Please check <http://www.ilra.jp>

図 4.
APCIL-6 のポスター

- 1) Itoh, T. ; Akasaki, E.; Kudo, K.; Shirakami, S. *Chem. Lett.* **2001**, 262-263.
- 2) Itoh, T.; Han, S.; Matsushita, Y.; Hayase, S. *Green Chem.* **2004**, 6, 437-439 ; Itoh, T.; Matsushita, Y.; Abe, Y.; Han, S-H.; Wada, S.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Takai, S.; Morimoto, M.; Hirose, Y. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 9228-9237.
- 3) Abe, Y.; Yoshiyama, K.; Yagi, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T., *Green Chem.* **2010**, 12, 1976-1980; Abe, Y.; Yagi, Y.; Hayase, S.; Kawatsura, M.; Itoh, T. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 9952-9958.
- 4) Matsubara, Y.; Kadotani, S.; Nishihara, T.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T. *Biotechnol. J.* **2015**, 10, 1944-1951.
- 5) Ohira, K.; Abe, Y.; Suzuki, K.; Mizuno, M.; Amano, Y.; Itoh, T. *ChemSusChem.* **2012**, 5, 388-391.
- 6) Hamada, Y.; Yoshida, Y.; Asai, A.; Hayase, S.; Nokami, T.; Izumi, S.; Itoh, T. *Green Chem.* **2013**, 15, 1863-1868.
- 7) Ohira, K.; Yoshida, K.; Hayase, S.; Itoh T. *Chem. Lett.* **2012**, 41, 987-989.
- 8) Fukaya, Y.; Asai, R-i.; Kadotani, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2016**, 89, 879-886.
- 9) Usui, H.; Yamamoto, Y.; Yoshiyama, K.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *J. Power Sources* **2011**, 196, 3911-3915.
- 10) Shimizu, M.; Usui, H.; Yamane, K.; Sakata, T.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, 83, 10132-10140.
- 11) Nokami, T.; Matsumoto, K.; Itoh, T.; Fukaya, Y. Itoh, T. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18, 1367-1371.
- 12) Yamaguchi, K.; Domi, Y.; Usui, H.; Shimizu, M.; Matsumoto, K.; Nokami, T.; Itoh, T.; Sakaguchi, H. *J. Power Sources* **2017**, 338, 103-107.
- 13) Nokami, T.; Isoda, Y.; Sasaki, N.; Takaiso, A.; Hayase, S.; Itoh, T.; Shimizu, A.; Hayashi, R.; Yoshida, J. *Org. Lett.* **2015**, 17, 1525-1528.
- 14) Nokami, T.; Sasaki, N.; Isoda, Y.; Itoh, T. *ChemElectroChem* **2016**, 3, 2012-2016.
- 15) Sasaki, N.; Nokami, T.; Isoda, Y.; Itoh, T. *Chem. Lett.* accepted.
- 16) Harada, A.; Yamaoka, H.; Ogata, R.; Watanabe, K.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Nokami, T.; Itoh, T. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 6966-6969 ; Harada, A.; Yamaoka, H.; Watanabe, K.; Kinoshita, K.; Kishida, S.; Fukaya, Y.; Nokami, T.; Itoh, T. *Chem. Lett.* **2015**, 44, 1578-1580; 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, 7215-7222.
- 17) イオン液体科学で拓く次世代高性能 CB-RAM の開発, 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No.7, **2016**, TOPICS, P1-P9

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

■2017年イオン液体研究会■

テ ー マ: 材料やプロセス応用を指向したイオン液体の最新動向

日 時: 2017年5月25日(木) 10:30~17:30

会 場: 東北大学 青葉山キャンパス カタールサイエンスキャンパスホール

<http://qsc.eng.tohoku.ac.jp/jp/map.html>

懇 親 会 : 2017年5月25日(木) 18:30~(予定) 会費 5,000円

クリスタルリゾート(仙台駅東口徒歩5分)

<http://www.crystal-resort.jp/restaurant/access/>

■第8回イオン液体討論会■

日 時: 2017年11月23日(木)-24日(金)

会 場: 東京農工大学

Editorial Note

■編集後記

サーキュラー8号をお送りします。特集は、金久保先生によるイオン液体のガス吸収に関する総説です。みなさんより一足先に興味深く拝読させていただきました。また、金沢での第7回イオン液体討論会の開催報告、国際会議への参加報告、留学体験記、研究室紹介など、今回も盛りだくさんの内容となっています。執筆者の皆様方には、ご多忙にもかかわらず、ご協力いただき編集委員を代表して厚く御礼申し上げます。さて、私が編集委員を担当させていただいてからはや4年がすぎ、そろそろ新旧交代の時期かなと思っております。次号より、私は世話人会とのつなぎ役の立場にしりぞき、京大の松本（一）先生に編集部にご参加いただいて、新たな雰囲気編集委員会をすすめていただくことになっております。これまで私のわがままをいろいろきいていただいた事務局の三谷さんをはじめ、編集委員の小久保先生、藤田先生には大変感謝しております。この場をお借りして御礼申し上げます。

■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