客員教授を経験して

新潟大学自然科学系　　教授　梅林 泰宏

2013 年前期に客員教授を務めさせていただきました。中性子科学研究施設の柴山教授・藤井助教との共同研究は、早いもので 7～8 年ほど継続させていただいております。共同研究のきっかけは、藤井助教が日本学術振興会 PD の頃、イオン液体の構造不均一性に関する中性子小角散乱実験に着手したことでした。その後、紆余曲折を経て、2011 年にようやくこの結果が出版され、胸をなでおろしたものです。

私の専門分野は、溶液化学と呼ばれる分野で、特に、酸塩基反応やイオン対形成、錯形成反応といった基礎化学反応の反応場効果について、熱力学や統計力学、構造科学的な手法を用いて明らかにしつつ、環境・エネルギー問題の解決に資する新たな反応場を探索するものです。近年、この分野では『液体の世界に革命が起きた！』と言われるほど画期的な発見がなされました。イオン液体と呼ばれる主として有機化合物からなる溶融塩の発見です。有機物からなる分子性液体や無機物からなる溶融塩は、従来からよく知られており、前者は多くの化学プロセスで用いられ、後者は水溶液からの電析が困難なアルミニウムの電解精錬で用いられます。無論、これらは溶液化学を含め、種々のデータが蓄積され、科学としてほぼ確立したと言えます。

イオン液体は、従来の分子性液体に強力な静電場を与えた、あるいは、従来溶融塩に疎水性を与えたと見ることができます。後者は、化学の世界では大変重要で、有機化学反応の反応場としてだけでなく、タンパクなどの酵素反応の反応場としても有用であり、環境負荷が小さく従来よりも高い収率や選択性で目的化合物を得るためのイオン液体が種々報告されています。また、エネルギー資源に乏しい我が国では、蓄電・発電技術の研究開発は極めて重要な課題であり、プロトン伝導体やリチウム伝導体としてイオン液体を電解質に用いる燃料電池やリチウム電池などの電気化学デバイスの研究開発が日進月歩で続けられています。

プロトンは、最小の荷電イオンであり、その反応性は酸塩基反応として化学反応論の基礎をなし、一方で、水溶液中のプロトン伝導は、プロトンジャンプ、あるいは、Grötthuss 機構として知られています。プロトン解離可能な水素を持つイオン液体は、従来非水溶媒と同様にプロトン性イオン液体と呼ばれ、水素結合性の液体であり、陰イオンを安定化する電子対受容性の大きな溶媒として用いられます。一方で、燃料電池電解質としてプロトン伝導性を持つイオン液体の探索が盛んに行われており、Grötthuss 機構のような特異的プロトン伝導を示すイオン液体の発見が求められています。プロトン性イオン液体は、酸として振舞う化合物と塩基として振舞う化合物の等量混合物であり、混合により酸から塩基にプロトンが移動(プロトン解離)することで得られます。プロトン移動は酸の強さと塩基の強さに依存し、溶媒の自己解離平衡の平衡定数—自己解離定数で定量的に評価できます。われわれは、世界に先駆けてプロトン性イオン液体の pH 測定に成功するとともに、自己解離定数の決定にも成功しました。最近、藤井助教は、非プロトン性イオン液体中の酸塩基反応の研究に pH 測定が適用可能であることを示しました。

われわれは、*N*-メチルイミダゾールと種々の酸の等量混合物の自己解離定数を調べ、酢酸やギ酸では、事実上、酸から塩基にプロトンが移動せず、電気的に中性な分子種どうしの混合液体であることを明らかにしました。一方、*N*-メチルイミダゾールと酢酸の等量混合液体は、有意な電気伝導性を示します。これは非常に興味深い現象です。つまり、Arrhenius 電離説を覆し、イオン(プロトン)解離しないにも関わらず、溶液が電気伝導性を示しており、これまでの電解質溶液論では全く説明できない未知の溶液と言えます。最近、イミダゾールと酢酸の等量混合物が、さらに高い電気伝導性を示すことを見出し、現在、この液体の構造解析やプロトン伝導メカニズムの解明に取り組んでいます。中性子科学研究施設の中性子回折やスピンエコー実験は、極めて有用な方法論であり、これからも柴山教授や藤井助教の協力を得て、共同研究を進めてまいりたいと思います。

最後になりましたが、小職に客員教授としての経験を与えてくださいました柴山教授、藤井助教をはじめ関係各位に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。