

深共晶溶媒

1 はじめに

共晶は合金などで良く知られた現象である。例えば2種類の金属が溶解して合金となる混合物の場合に、ある特定の組成で融点が低くなっている点を共晶点（その組成を共晶組成）という（図1）。イオン液体が新しいタイプの液体として注目を浴びていた2003年に、英国のAbbottのグループは塩化コリン（融点302℃）と尿素（融点133℃）を1:2のモル比で混合すると室温で液体状態（深共晶溶媒、Deep Eutectic Solvent, DES としばしば略称される）になることを見いだした¹⁾。後にこの混合物はリライン（reline）と名付けられるが、この天然物から調製できる深共晶溶媒の発明は、溶液化学、分析化学、物理化学、材料化学分野において非常に注目を集めることとなった²⁾³⁾。今回、溶媒も試薬の一つであるという見方で、この歴史の浅い新しい深共晶溶媒について紹介したい。

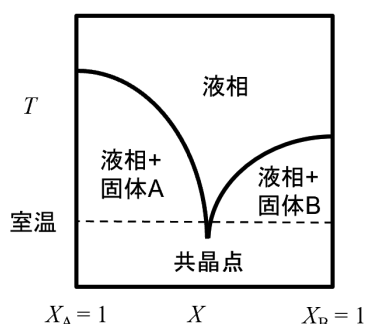


図1 二成分系相図の模式図と共晶点

2 深共晶溶媒の分類

リラインの発明後、様々な深共晶溶媒が報告されてきた²⁾³⁾。2007年の時点で、Abbottらは深共晶溶媒をその構成成分の組み合わせによって、次の四つのタイプに分類した⁴⁾。

- i) 四級アンモニウム塩と金属塩の混合物
- ii) 四級アンモニウム塩と金属塩水和物の混合物
- iii) 四級アンモニウム塩と水素結合供与体の混合物
- iv) 金属塩水和物と水素結合供与体の混合物

これらのタイプはイオンを水素結合分子が溶媒和することによって共晶点・融点を低下させ、深共晶溶媒（室温で液体状態）となる。Abbottらによる深共晶溶媒の分類の提案後、これらのタイプには属さない新しい深共晶溶媒も報告・提案されており⁵⁾⁶⁾、2024年現在、深共

晶溶媒はまさに溶液化学におけるフロンティアといえる状況にある。

3 深共晶溶媒の魅力と一般的な特徴

複数の物質を混ぜるだけで（わずかな加熱を必要とする場合もある）溶媒を作れるということが、化学において非常に魅力的であることは自明であろう。例えば、混合する物質に天然物を選べば無毒で環境に配慮した溶媒が作れるし（あまり想像したくないが、その逆もまた可能である）、混合する物質に触媒能のような機能を持つものを選べば機能性反応溶媒を作れることもできる。有機塩合成やアニオン交換などの合成を必要とするイオン液体と比べると、製造コストが抑えられるメリットもある。

深共晶溶媒にはいくつかの特徴がある²⁾。例えば、深共晶溶媒は、分子間相互作用が強いものが多いために蒸気圧が低いものが多く、環境負荷が小さい溶媒といえる。典型的な深共晶溶媒は塩から成るものが多く、そのような場合には導電性を有する。しかしながら、その強い分子間相互作用のために、一般的に粘性が高く、導電性は低いものが多い。また、上記で見たように、典型的な深共晶溶媒は塩や水素結合分子から構成されるため、一般的に吸湿性の高いものが多い。

4 深共晶溶媒の応用への試み

調製の容易さ、低環境負荷、高安全性などの特性を有する深共晶溶媒は、様々な応用を目指した検討が行われている³⁾。ここでは、抽出溶媒と電解液への応用を指向した研究例に限り紹介する。

4・1 抽出溶媒³⁾

深共晶溶媒は、製造過程を含めて環境に対する負荷が少ない物質や生体適合物質を選ぶことでグリーンな溶媒を作ることができるため、抽出溶媒としての応用も興味の対象であった。しかしながら、強い分子間相互作用が働いているために粘度が高く、溶解、濾過、傾瀉といった抽出操作に様々な困難が伴う。この問題を解決するために、加温、超音波・マイクロ波抽出など種々の調整法が試みられている。

最も容易かつ有効な方法の一つは、水を添加する方法である。深共晶溶媒に水を加えると水溶液となるためもはや深共晶溶媒とみなせないという見方もあるが、ここでは試薬としての深共晶溶媒の利用・応用という視点も踏まえて見てゆくことにする。水を深共晶溶媒に加える

ことで、粘度を低下させるだけでなく、極性も高めることができる。この改質により、極性分子の抽出効率を高めることができる。また、水分量を調整することでも、抽出効率を高められることが報告されている。例えば、プロアントシアニジンの抽出において、1:2 塩化コリン-マロン酸深共晶溶媒は 55 wt% の水の添加により最も高い抽出効率を得られている⁷⁾。

深共晶溶媒には親水性のものが多く、長鎖脂肪酸、チモール、メントールから成る深共晶溶媒は疎水性である。疎水性の深共晶溶媒を抽出溶媒に利用して、水中の脂肪酸、遷移金属、カフェインやテトラサイクリンといった天然物が効果的に抽出できるという報告もある。

深共晶溶媒を抽出溶媒に利用する試みは、上記のような抽出効率を検討する基礎研究に留まらず、ガス・液体クロマトグラフィー、電気泳動に応用する試みも行われている。分析機器への適用も含めた抽出溶媒への応用は、近い将来の深共晶溶媒の最も有効な応用例となる可能性がある。

4.2 電解液⁸⁾

金属塩と水素結合供与体の組み合わせによる深共晶溶媒は、電解液に主眼を置いた電気化学的な研究が報告されている。特にリチウム塩や塩化亜鉛などを用いた深共晶溶媒の研究報告は少なくない。一般的な水素結合が関与している深共晶溶媒は、分子間相互作用が強く働くために粘度が高く、導電性が低いというデメリットがある。しかしながら、広い電位窓を有するなど、電解液としてのメリットある性質も報告されている。

一方で最近、ヨウ素とイミダゾリウムヨウ化物塩の混合物は、適した混合比の範囲において容易に液体状態になり、非常に高い導電性（室温で 70 mS cm^{-1} 以上）を示す従来の分類に属さないタイプの深共晶溶媒であると提案された⁶⁾。類似の系としてヨウ素とアンモニウムヨウ化物塩などの報告が古くになされていたが⁹⁾、当時には深共晶溶媒という言葉がなかった。このヨウ素型深共晶溶媒中には、ポリヨウ化物アニオン (I_n^-) が存在する。そのため、狭義での「共晶」溶媒ではないかもしれないが、水素結合のように弱いハロゲン結合が関与するため広く「共晶溶媒」の一つとして考えることにする。このポリヨウ化物アニオンは、 I^- のホッピングを介する物質 ($\text{I}^- + \text{I}_n^- \rightarrow \text{I}_n + \text{I}^-$) であるために、本深共晶溶媒の高導電性にかかわる重要な物質である。また、深共晶溶媒中においてポリヨウ化物アニオンは 1 成分ではないため、系の融点降下にかかわっていると考えられる。ヨウ素型深共晶溶媒は、ヨウ素による金属腐食性や強い着色のために、研究が十分に進んでいるとは言い難いが、今後研究が進展することで太陽電池などの部位材料やヨウ素の貯蔵媒体などへの応用にも期待が高まる。

5 まとめ

今回、深共晶溶媒を紹介した。深共晶溶媒は歴史の浅い未開拓の物質である。現時点では不明な点が多く、何を研究しても論文が執筆できる研究対象と言ってもあながち過言でないだろう。本稿で述べたように、深共晶溶媒の調製は容易であり、コスト面でもメリットがある上、生体に適合したものや低環境負荷のものも容易に得られる。そのため、深共晶溶媒は様々な応用が試みられている。ここでは、抽出溶媒と電解液の応用例を紹介したが、その他にも有機合成用の溶媒、触媒、生体適合性を利用した酵素触媒のための溶媒、バイオマス用溶剤、機能性材料の溶媒、二酸化炭素貯蔵剤、エネルギー材料など多岐に渡る³⁾。今後、深共晶溶媒の研究がどのように広がりを見せていくか楽しみである。液体・溶媒が化学の根幹であることを考えると、近い将来、深共晶溶媒による化学の転換期を目の当たりにするかもしれない。本稿が深共晶溶媒研究を始めるきっかけとなれば、望外の喜びである。

文 献

- 1) A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah : *Chem. Commun.*, **2003**, 70.
- 2) B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell, J. R. Sangoro : *Chem. Rev.*, **121**, 1232 (2021).
- 3) D. J. Ramon, G. Guillena (Eds.): "Deep Eutectic Solvents: Synthesis, Properties, and Applications", (2020), (Wiley-VCH, Weinheim).
- 4) A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson : *Chem. Eur. J.*, **13**, 6495 (2007).
- 5) S. O. Abranches, M. A. R. Martins, L. P. Silva, N. Schaeffer, S. P. Pinho, J. A. P. Coutinho : *Chem. Commun.*, **55**, 10253 (2019).
- 6) H. Shirota, M. Koyakkat, M. Cao, M. Shimizu, S. Asakura, H. Kawamoto, K. Moriyama : *J. Mol. Liq.*, **372**, 121176 (2023).
- 7) J. Cao, L. Chen, M. Li, F. Cao, L. Zhao, E. Su : *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **158**, 317 (2018).
- 8) J. Wu, Q. Liang, X. Yu, Q.-F. Lu, L. Ma, X. Qin, G. Chen, B. Li : *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2011102 (2021).
- 9) H. Stegemann, A. Rohde, A. Reiche, A. Schnittke, H. Fullbier : *Electrochim. Acta*, **37**, 379 (1992).

〔千葉大学大学院理学研究院 城田 秀明〕