

東京大学 大学院新領域創成科学科  
基盤科学研究系物質系専攻

平成 24 年度

修 士 論 文

イオン液体中での酸塩基反応に基づく  
Tetra-PEG のゲル化反応とその制御

平成 25 年 1 月 29 日提出

指導教員 柴山 充弘 教授

柴山研究室 修士 2 年 47116040 橋本 慧

# 目次

第 1 章	序論	1
1.1	イオン液体	1
1.1.1	イオン液体とは	1
1.1.2	イオン液体の特徴とその応用	2
1.2	イオンゲル	3
1.2.1	イオンゲルとその応用	3
1.2.2	CO <sub>2</sub> 分離膜としてのイオンゲル	3
1.2.3	高強度イオンゲル	4
1.2.4	Tetra-PEG イオンゲルの問題点と本研究の目的	7
第 2 章	ゲル化機構の反応速度論的解析	8
2.1	水系でのゲル化反応機構・制御	8
2.2	イオン液体中でのゲル化反応機構	9
2.3	イオン液体中でのゲル化反応制御	10
第 3 章	実験手法	11
3.1	イオン液体の合成	11
3.1.1	非プロトン性イオン液体の合成	11
3.1.2	プロトン性イオン液体の合成	12
3.2	Tetra-PEG イオンゲルの調製	12
3.3	粘弾性測定によるゲル化時間測定	13
3.4	イオン液体の酸塩基性測定	14
3.4.1	グランプロットによる解析	16
3.4.2	非線形最小二乗フィッティングによる解析	17
3.5	イオンゲルの弾性測定・反応率計算	18
3.6	イオンゲル薄膜作製	20

第 4 章	結果及び考察	21
4.1	イオン液体中でのゲル化時間制御 . . . . .	21
4.2	イオン液体中の酸塩基性 . . . . .	22
4.2.1	非プロトン性イオン液体中での TAPEG の酸解離定数 . . . . .	23
4.2.2	非プロトン性イオン液体の BtNH <sub>2</sub> の酸解離定数 . . . . .	25
4.2.3	プロトン性イオン液体の自己解離定数 . . . . .	26
4.2.4	非プロトン性イオン液体中での C <sub>2</sub> Im の酸解離定数 . . . . .	27
4.3	イオンゲルの反応率 . . . . .	28
4.4	イオンゲル薄膜 . . . . .	29
第 5 章	結論	30
付録 A	酸塩基平衡とグランプロット	31
A.1	ネルンストの式 . . . . .	31
A.2	自己解離する溶媒の酸塩基性 . . . . .	31
A.2.1	酸溶液を塩基溶液で滴定した場合のグランプロット . . . . .	33
A.2.2	塩基溶液を酸溶液で滴定した場合のグランプロット . . . . .	35
A.3	非水系溶媒中での溶質の酸塩基性 . . . . .	35
A.3.1	酸溶液を塩基溶液で滴定した場合のグランプロット . . . . .	37
A.3.2	塩基溶液を酸溶液で滴定した場合のグランプロット . . . . .	38
参考文献		40
謝辞		45
学会発表		46

# 第 1 章

## 序論

### 1.1 イオン液体

#### 1.1.1 イオン液体とは

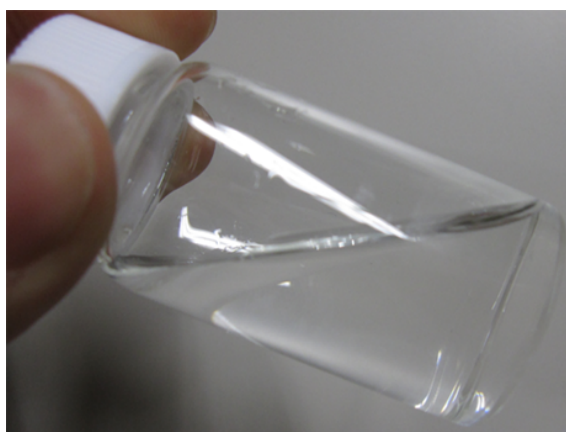


Fig. 1.1. イオン液体の一例

イオン液体 (Room-Temperature Ionic liquid, IL) とは、常温・常圧で液体状態をとる有機塩のことを指す [1,2]。無機の塩では溶融温度が数百 °C の物しか存在しないが、カチオンに、アルキル鎖を修飾した Imidazolium や Alkylammonium、Pyridinium などの有機分子のイオンを用いることで溶融温度を室温にまで下げることが可能である。Fig. 1.1 は一般的な Imidazolium 系イオン液体の一つ、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide( $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ ) の写真であり、常温で液体状態をとる。

1914 年、Walden によって報告された、Ethylammoniumnitrate( $[\text{EtNH}_3^+][\text{NO}_3^-]$ 、EAN) が最初のイオン液体と言われており、中和法で作られた、現在で言うプロトン性イオン液体である [3]。1992 年、水や空気に対してより安定な 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate( $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-]$ ) が発見され [4]、1995、1996 年には、疎水性の 1-

buthyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate( $[C_4mIm]^+[PF_6]^-$ ) [5]、1,3-dialkyl TFSA 類 ( $C_nC_mIm^+[TFSA]^-$ ) [6] が発見されている。これ以降、有機溶媒に代わる非水系溶媒としてのイオン液体の注目が高まり [7]、様々な基礎・応用についての研究が現在まで行われている。

### 1.1.2 イオン液体の特徴とその応用

一般的にイオン液体の特徴として挙げられるのは、

- 優れた熱安定性
- 高イオン密度
- 低粘性

という性質である。

イオン液体は蒸気圧がほぼゼロであり、減圧・高温下でも揮発しない。また、低温から高温まで幅広い温度領域で液体状態をとり、難燃性である。加えて、溶媒として用いるために必要な粘度の低さも兼ね備えている [8,9]。従来の有機溶媒では、揮発による溶媒のロスや爆発の危険、大気汚染などといった数々の問題が存在した。しかし、イオン液体は揮発せず、溶質を分離すれば溶媒のロスなしに再利用が可能である。この性質を生かし、環境に配慮した再利用可能な溶媒、グリーンソルベントとして注目を浴びている [10,11]。

また、イオン液体は不揮発性の他に高イオン伝導性という性質も兼ね備えるため [12,13]、揮発しない電解質溶液として用いることが想定でき、リチウムイオン電池 [14,15] や燃料電池 [16–18] の電解質溶液としての実用応用に繋げるための研究が盛んに行われている。

加えて、イオン液体の最も重要な性質として、有機分子のアニオンとカチオンから構成されていることから、その組み合わせを選ぶことでイオン液体に新たな機能を付与することができるという性質が挙げられる。疎水性・親水性、触媒能 [19–21]、セルロースの溶解能 [22,23]、 $CO_2$  吸収選択性 [24–26] など、アニオン種とカチオン種を選択することで様々な性質をイオン液体に付与することが可能である。この性質からイオン液体はデザイナーソルベントと呼ばれ、目的に応じた機能を付与した安定な溶媒としての応用が可能である。

## 1.2 イオンゲル

### 1.2.1 イオンゲルとその応用

イオン液体の応用の一つの形として、ポリマーや無機材料などの支持体を用いてイオン液体を擬固体化することで、イオン液体の性質を持った固体材料を創生するという方法がある。このイオン液体を含んだ支持体のことをイオンゲルと呼ぶ [27]。一般的に材料として用いられるゲルは水を溶媒としたハイドロゲルが多く、溶媒の揮発という問題があった。それに対し、イオンゲルは溶媒の揮発の問題がない上に、イオン液体由来の様々な機能を付与できる。

この性質を生かし、高分子電解質膜 [28,29]・アクチュエーター [30] 等の電気系材料への応用や、ガス分離膜等の吸収剤としての応用 [31–33] などが近年、研究の対象とされている。本研究では特に、ガス分離膜の中でも今最も環境的に要請の高い  $\text{CO}_2$  分離膜に着目した。

### 1.2.2 $\text{CO}_2$ 分離膜としてのイオンゲル

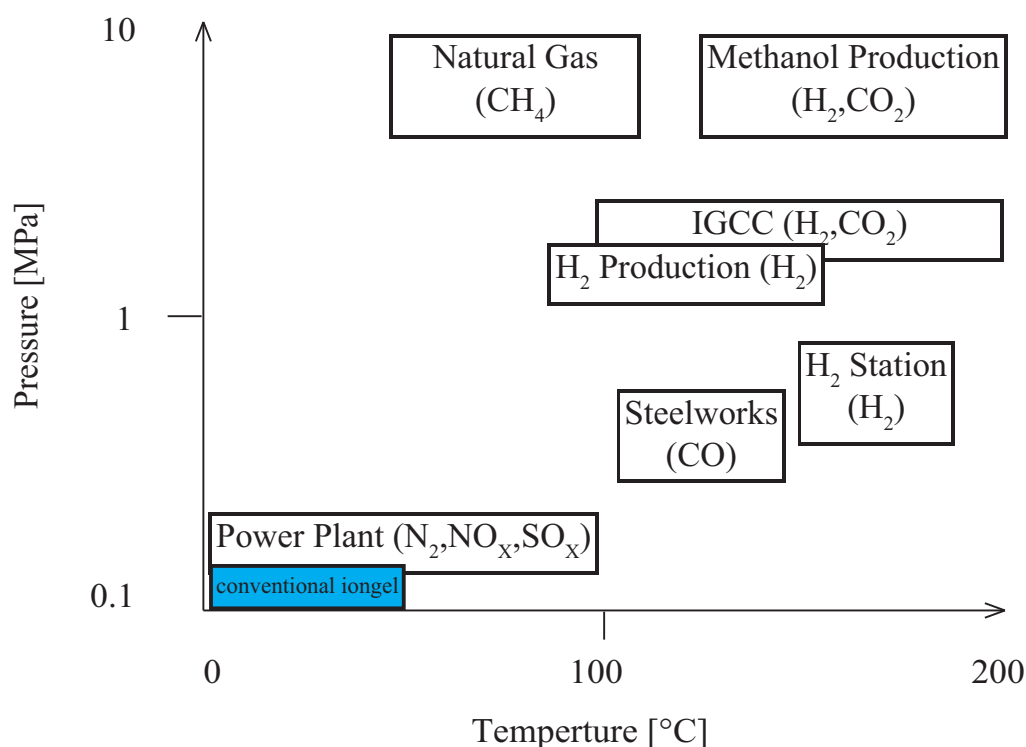


Fig. 1.2. 工業分野で  $\text{CO}_2$  分離膜に必要とされる温度・圧力耐性と分離対象

Fig. 1.2 に、工業分野での  $\text{CO}_2$  分離の対象と、稼働させる際の温度・圧力を示した模式

図を示す。横軸が温度、縦軸が圧力であり、高温・高圧から常温・低圧まで、さまざまな温度領域で CO<sub>2</sub> 分離を行う必要がある。現在は化学反応を起こして CO<sub>2</sub> を吸収する化学吸収によって CO<sub>2</sub> の分離回収が行われており、主にアミン水溶液が用いられる。しかし、アミン水溶液は揮発するために高温下や水のない環境では使いにくく、様々な温度・圧力範囲で用いることができる分離手法の開発が必要である。その条件に当てはまる材料として考えられているのがイオンゲルによる CO<sub>2</sub> 分離膜である。

[C<sub>4</sub>Im<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] が CO<sub>2</sub> を吸収することが発見されてから [34]、イオン液体による CO<sub>2</sub> 分離回収についての研究が数多く行われ、吸着機構が物理吸着であること [35]、アニオンにフッ素を持つ [C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] がより吸着能力が高いこと [36]、などが明らかにされており、現在ではアミン水溶液と同様に化学吸収により CO<sub>2</sub> を吸収する 1-butyl-3-methylimidazolium Acetate([C<sub>4</sub>Im<sup>+</sup>][CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>]) が開発され [37]、より低圧力での吸着が可能なイオン液体として関心を集めている。

これらのイオン液体を溶媒としたイオンゲルを薄膜状に成形し、分離膜として用いることで、より高効率かつ環境適応型の CO<sub>2</sub> 分離システムを実現できるのが、イオンゲル分離膜の利点と考えられる。

しかし、現状のイオンゲルは自立ゲルを与えるために高いポリマー濃度を必要とするため (>20 wt%) [38]、CO<sub>2</sub> 吸収媒体であるイオン液体の量が少なくなり、分離係数が低く、適用できる温度・圧力範囲も Fig. 1.2 で示した狭い範囲のみであるという問題点があった。この問題を解決するためには、支持体として低ポリマー濃度で高強度を保つことができる材料を用いる必要がある。そこで、高強度ゲルの一つである Tetra-PEG ゲルを用いて、溶媒を CO<sub>2</sub> 物理吸着能の高い非水系イオン液体である [C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] とした Tetra-PEG イオンゲルを分離膜に用いることを考えた。

### 1.2.3 高強度イオンゲル

高分子ゲルの力学特性は網目構造の均一・不均一性に強く依存することが知られている。我々の研究グループで開発された Tetra-PEG ゲルは、それぞれアミン末端、N-hydroxysuccinimide(NHS) 末端 (活性エステル末端) を持つ二種類の四つ又ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) を末端間架橋反応させることで得られる高強度ゲルであり、高分子のループや絡み合いが存在せず架橋点が均一に分布するため、非常に均一な構造をとることが力学試験・散乱実験により明らかにされている [39–41]。水溶液中でゲル化した Tetra-PEG ハイドロゲルは、溶媒が 90% 以上においても数十 MPa 程度の圧縮強度を示す。この低ポリマー濃度でも高強度を保てるという性質を生かし、近年、イオン液体を溶媒とした Tetra-PEG ゲル、Tetra-PEG イオンゲルが開発された [42, 43]。

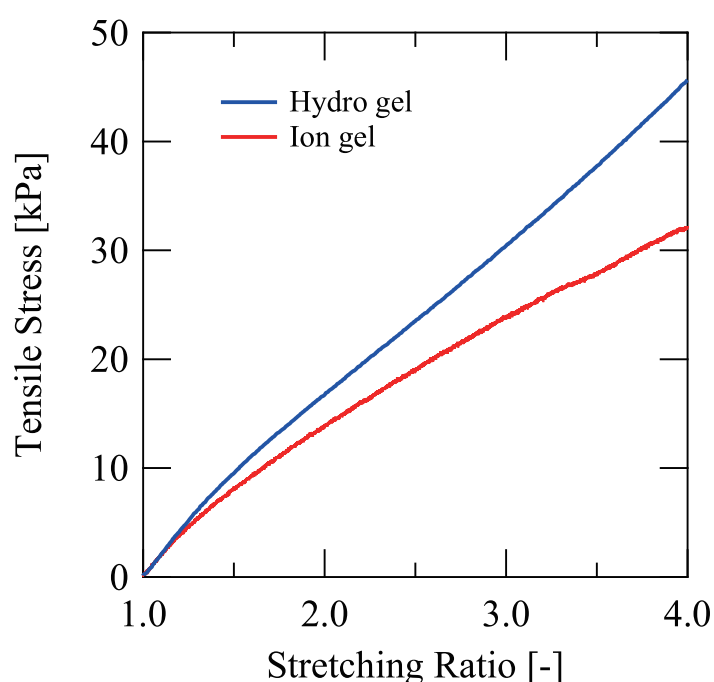


Fig. 1.3. イオンゲルの力学試験結果

—; Tetra-PEG ハイドロゲル、—; Tetra-PEG イオンゲル。Tetra-PEG 分子量 20k、濃度 5.0 mM、溶媒を  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  として作成。

Tetra-PEG イオンゲルはイオン液体自体の性質と Tetra-PEG の強度を兼ね備えた高強度イオンゲルである。Fig. 1.3 で示したのは Tetra-PEG ハイドロゲルとイオンゲルの引張試験の結果である。引張倍率が増えるにつれて応力が単調に増加しており、この応力の傾きがゲルの強さに対応する。イオンゲルはハイドロゲルに強度では劣るものの、同ポリマー濃度の一般のハイドロゲルと比較して非常に高い強度を持つ。Fig. 1.4 で示したのは加熱に対する  $\text{neat}[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 、Tetra-PEG、イオンゲルそれぞれの重量変化であり、イオンゲルは PEG の分解温度である  $200^\circ\text{C}$  近くまで熱的に安定かつ溶媒が揮発しない。また、Fig. 1.5 に示したのは温度に対する電導度変化である。イオン液体・イオンゲル共に、温度が高い方が電導度が高くなるという傾向が見られた。イオンゲルは  $\text{neat}[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  と同程度の電導度を示しており、イオン液体自体の性質が損なわれていないことがわかる。

このように、Tetra-PEG イオンゲルは  $200^\circ\text{C}$  まで安定かつ高強度であり、 $\text{CO}_2$  吸収能が損なわれないことが予想されるために、Fig. 1.2 で示した工業分野で分離膜に要求される幅広い温度・圧力範囲で安定していることが期待され、力学強度を生かした自立膜の作成により、実用に耐えうるイオンゲルの  $\text{CO}_2$  分離膜への応用が可能であると考えられる。



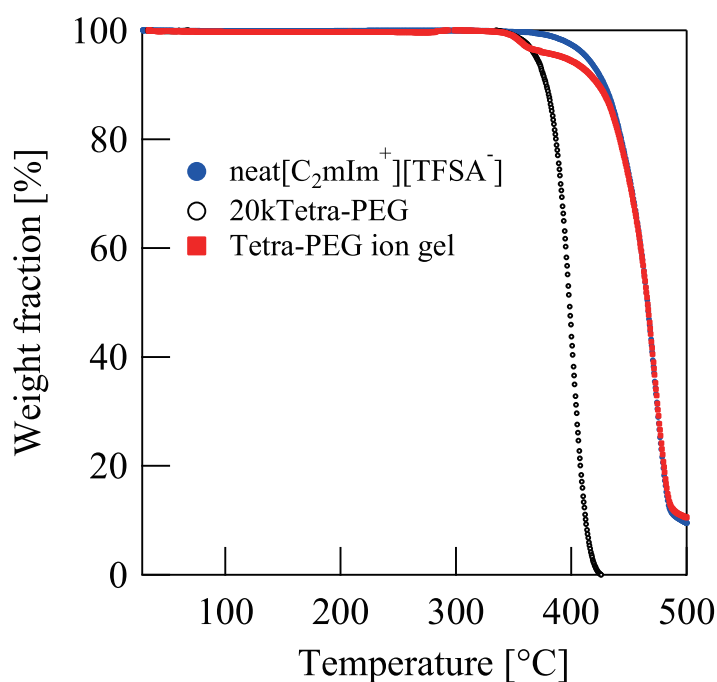


Fig. 1.4. イオンゲルの熱分解温度

●;neat[C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>]、○;20kTetra-PEG、■;Tetra-PEG ion gel。Tetra-PEG イオンゲルは、溶媒を [C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] とし、Tetra-PEG 分子量 20k、濃度 2.5 mM で作成。

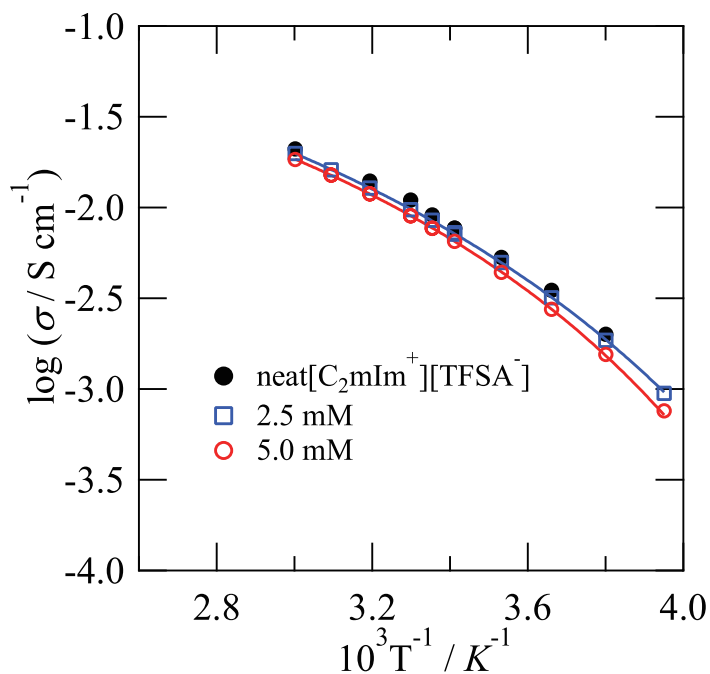


Fig. 1.5. イオンゲルの導電率測定結果

●;neat[C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>]、□; 高分子濃度 2.5 mM の Tetra-PEG イオンゲル、○; 高分子濃度 5.0 mM の Tetra-PEG イオンゲル。Tetra-PEG イオンゲルは、溶媒を [C<sub>2</sub>mIm<sup>+</sup>][TFSA<sup>-</sup>] とし、Tetra-PEG 分子量 20k で作成。

## 1.2.4 Tetra-PEG イオンゲルの問題点と本研究の目的

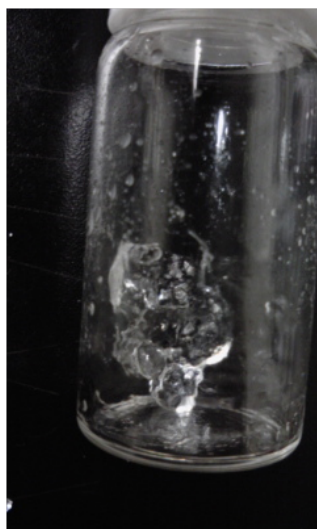


Fig. 1.6. バイアル中でゲル化したイオンゲル

イオン液体中のゲル化反応はイオン液体種に強く依存し、数種類のイオン液体中で反応を行ったところ、そのゲル化時間は数秒から数時間と大きく異なることがわかった。Fig. 1.6 は  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-]$  を溶媒として高分子濃度 2.5 mM で作ったイオンゲルであり、混合後十数秒でゲル化してしまう。本研究に用いる予定の  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  においても、高分子濃度を 5.0 mM に増やすと、同様に瞬時にゲル化する。薄膜の成形には十分長いゲル化時間が必要であり、この状態では薄膜化による分離膜への応用は難しい。この問題を解決するにはイオン液体中での Tetra-PEG のゲル化機構を明らかにする必要がある。

以上を踏まえて、以下のことを目的として本研究を行った。

$\text{CO}_2$  分離膜を目指した高強度イオンゲル薄膜を創成する。そのために、イオン液体中での Tetra-PEG のゲル化反応機構を解明し、そのゲル化時間を制御することを目的とする。その方法論として、化学反応速度論と酸塩基平衡を用いる。

## 第 2 章

# ゲル化機構の反応速度論的解析

### 2.1 水系でのゲル化反応機構・制御

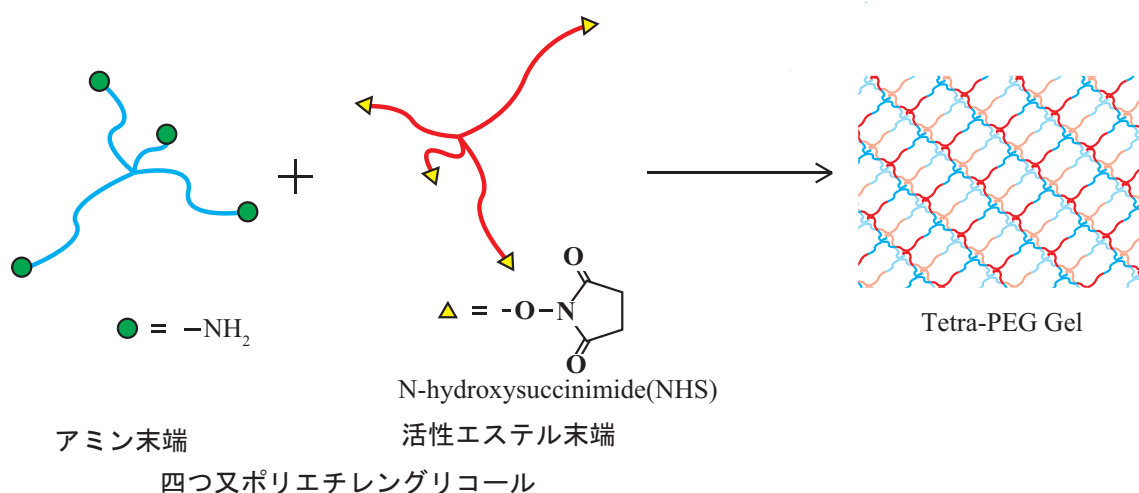


Fig. 2.1. 水系でのゲル化反応の模式図

これまでの研究により、水中での Tetra-PEG ゲル化反応は二次反応で記述できることがわかっている [44]。Fig. 2.1 はゲル化の反応機構の模式図であり、アミン末端と N-hydroxysuccinimide(NHS, 活性エステル) 末端が末端間交差反応を起こし、アミド結合を作ることによって架橋反応が起こる。ゲル化に開始剤は必要なく、アミン末端 Tetra-PEG(TAPEG) 溶液と NHS 末端 Tetra-PEG(TNPEG) 溶液を混合することでゲル化反応が開始する。アミン、活性エステル末端、アミド結合の体積モル濃度をそれぞれ  $[-\text{NH}_2]$ 、 $[-\text{NHS}]$ 、 $[\text{amide}]$ 、反応速度定数を  $k_{\text{gel}}$  とすると、以下のように書ける。



$$\frac{d[\text{amide}]}{dt} = k_{\text{gel}}[-\text{NH}_2][-\text{NHS}] \quad (2.2)$$

この反応と平行して、系中のプロトンによって $-\text{NH}_2$ のプロトン化反応が起こる。アミン末端の酸解離定数を  $K_a$  とすると、以下のような平衡が成り立つ。



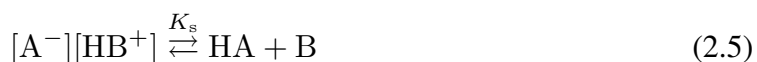
$$K_a = \frac{[-\text{NH}_2][\text{H}^+]}{[-\text{NH}_3^+]} \quad (2.4)$$

水中では水の自己解離、 $2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_w} \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  によりプロトンが供給されるため、溶液の pH に応じて  $-\text{NH}_2$  と  $-\text{NH}_3^+$  の生成比が変わる。 $-\text{NH}_3^+$  は  $-\text{NHS}$  と反応しないため、pH が低い酸溶液中では  $-\text{NH}_2$  の初期濃度が減ることでアミド結合の生成速度が遅くなり、pH が高い塩基溶液中ではアミド結合の生成速度が速くなる。これを利用し、リン酸バッファを用いた緩衝溶液を用いて pH を調節することにより、水系では自由にゲル化までの時間を制御することができる。

## 2.2 イオン液体中でのゲル化反応機構

イオン液体中でも同様の機構でゲル化反応が起こることが予想されるが、一般的な非水系イオン液体は自己解離を起こさず、プロトンが系中に存在しないため、緩衝液のような pH の制御法は未だ確立されていない。非水系イオン液体中の pH の制御のためにはプロトンソースを添加する必要があるが、単純に強酸を加えるだけでは、一般的な非水系イオン液体中には水のようなプロトンを安定化させる共役塩基が存在しないため、強酸を溶存させることが難しい。そのため、水系と同様の制御を行うには非水系イオン液体中でも安定な共役塩基を持ったプロトンソースを導入する必要がある。本研究では、解離性のプロトンをカチオン内に持つプロトン性イオン液体 (pIL) を用いた。

アニオン  $\text{A}^-$  とカチオン  $\text{HB}^+$  からなるプロトン性イオン液体について、自己解離定数を  $K_s$  とすると、以下のような平衡が成り立っている。



自己解離によって生成した HA は酸として働き、eq. 2.3 に従って  $-\text{NH}_2$  をプロトン化することで、ゲル化反応速度を遅くすることができると考えられる。このプロトン性イオン液体の自己解離反応を利用し、プロトン性イオン液体をプロトンソースとすることで、溶液中のプロトン濃度の制御を試みた。

## 2.3 イオン液体中でのゲル化反応制御

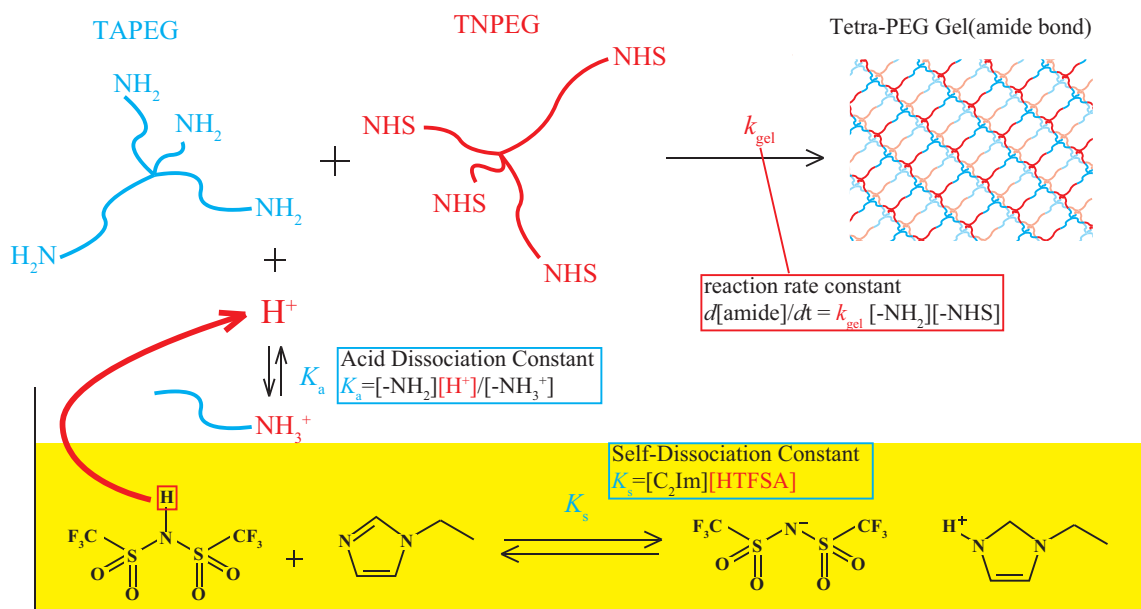


Fig. 2.2. イオン液体中でのゲル化反応制御方法の模式図

本研究でのゲル化時間制御法の模式図を Fig. 2.2 に示す。主溶媒として用いた非プロトン性イオン液体  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  にプロトンソースとして類似骨格のプロトン性イオン液体 1-ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$ ) を加えることで、自己解離定数  $K_s$  に従い、溶液中にプロトンが供給される。プロトンによって、酸解離定数  $K_a$  に従い、 $[-\text{NH}_2]$  末端がプロトン化される。反応速度定数  $k_{gel}$  は変化しないものの、アミン末端の濃度が減ることで、ゲル化速度を遅くすることができると考えられる。

非プロトン性イオン液体とプロトン性イオン液体を混合して使う場合、プロトン性イオン液体の濃度によって自己解離定数も変化することが予想される。今回の条件では添加量が微量で、ほぼ 1-ethylimidazole ( $\text{C}_2\text{Im}$ ) の  $\text{p}K_a$  と等しいと考え、 $\text{C}_2\text{Im}$  の値を用いた。

## 第 3 章

# 実験手法

### 3.1 イオン液体の合成

#### 3.1.1 非プロトン性イオン液体の合成

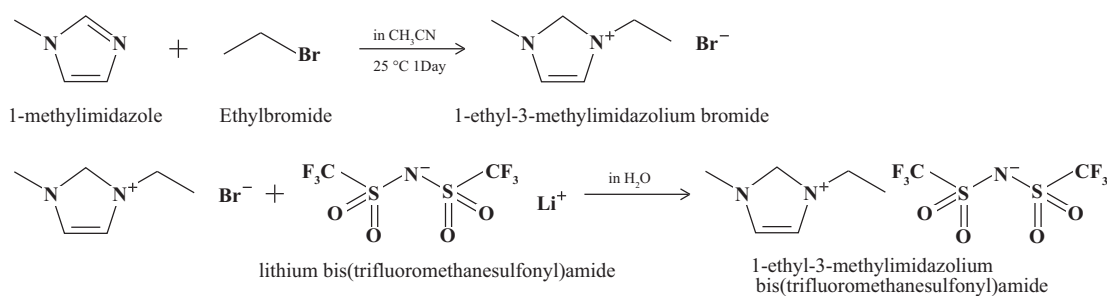
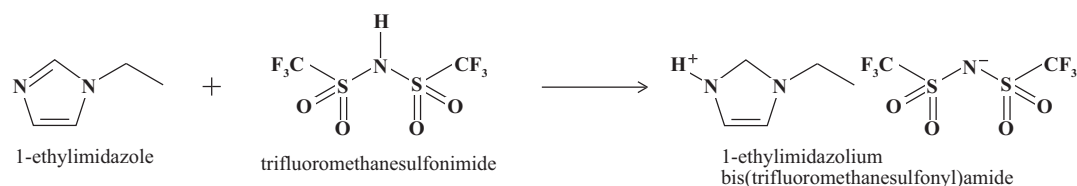


Fig. 3.1.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  の合成経路

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  の合成経路を Fig. 3.1 に示す。1-methylimidazole(purchased from Wako) は蒸留によって精製し、Ethylbromide(purchased from Wako)、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(purchased from Wako) は未精製で用いた。生成した LiBr と未反応物を水で抽出することによって除き、活性炭クロマトグラフィーによって少量残った不純物も取り除いた。その後、凍結乾燥機で水分を除いた。 $^1\text{H-NMR}$  を用いて高純度のイオン液体が合成できていることを確認し、水分量は Karl-Fischer によって、100 ppm 以下であることを確認した。また、アニオン種を  $\text{BF}_4^-$  に変えた  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{BF}_4^-]$  は購入したものを用い (purchased from Wako)、水分量は Karl-Fischer によって、150 ppm であることを確認した。

Fig. 3.2.  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の合成経路

### 3.1.2 プロトン性イオン液体の合成

$[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の合成経路を Fig. 3.2 に示す。1-ethylimidazole( $\text{C}_2\text{Im}$ , purchased from Wako) は蒸留によって精製し、モレキュラーシーブスによって水分を除いた。trifluoromethanesulfonimide(HTFSA, purchased from Wako)、は未精製で用いた。グローブボックス内、Ar ガス雰囲気下で混合し、24h 攪拌して反応させた。合成後、凍結乾燥機で水分を除いた。 $^1\text{H-NMR}$  を用いて高純度のイオン液体が合成できていることを確認し、水分量は Karl-fischer によって、115 ppm であることを確認した。また、アニオン種を  $\text{BF}_4^-$  に変えた  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{BF}_4^-]$  も同様の手法で、HTFSA の代わりに  $\text{HBF}_4$  を用いて合成した。水分量は Karl-fischer によって、210 ppm であることを確認した。

## 3.2 Tetra-PEG イオンゲルの調製

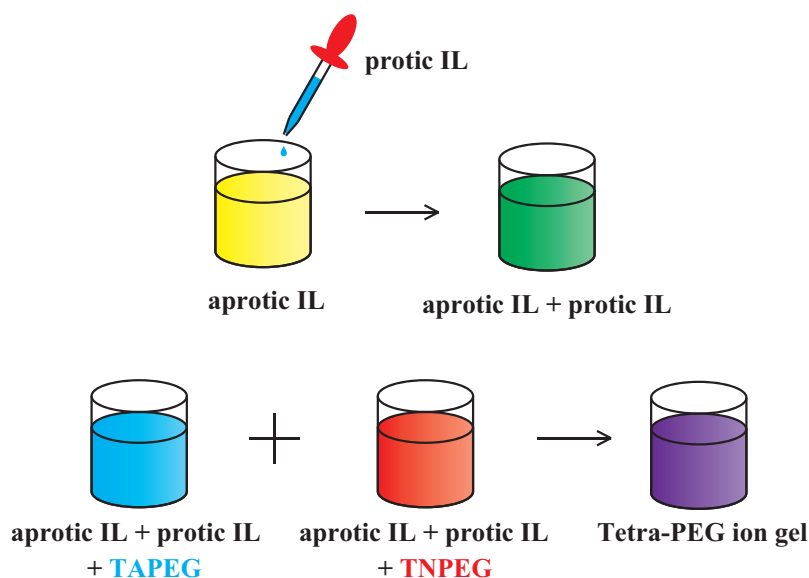


Fig. 3.3. イオンゲルの調整手順

Fig. 3.3 は、イオンゲルの調製方法を模式図であらわしたものである。非プロトン性イオン液体を主な溶媒とし、プロトンソースとして類似骨格のプロトン性イオン液体を添加

する。その混合溶媒を用いて、同一濃度の TAPEG、TNPEG 溶液をそれぞれ作成し、混合させることでゲル化を開始させた後、一定温度を保ちながらゲル化を完了させた。

### 3.3 粘弾性測定によるゲル化時間測定



Fig. 3.4. 使用したレオメーターの写真

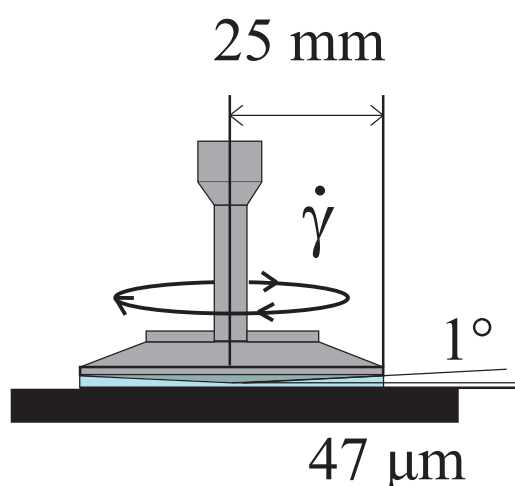


Fig. 3.5. 測定治具 コーンプレート CP-50 の形状

レオメーターとして、Fig. 3.4 に示した Anton Paar の Physica MCR 501 を用いた。測定治具として、Fig. 3.5 で示すコーンプレートを用いて、温度 25 °C、振り角  $\dot{\gamma} = 2\%$ 、周波数  $f = 1\text{ Hz}$  という条件で測定を行った。溶媒として用いたイオン液体はアニオン種の



異なる非プロトン性イオン液体  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-]$  の二種類で、それぞれ類似骨格のプロトン性イオン液体、 $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$ 、 $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{BF}_4^-]$  を添加し、希釈法によって異なる濃度の非プロトン性イオン液体・プロトン性イオン液体混合溶媒を作成した。この混合溶媒を溶媒として用いて、TAPEG・TNPEG 溶液の二つを作成し、混合してゲル化を開始した直後から、粘弾性の時間変化を測定した。

測定された損失弾性率  $G''$  (粘性成分) と貯蔵弾性率  $G'$  (弾性成分) について、ゲル化点の定義の一つである、 $G''$  を  $G'$  が超える点、という定義を用いて、混合からゲル化までの時間 (ゲル化時間) を算出した。

Tetra-PEG ゲルの分子量を 20k、濃度を 2.5 mM に固定し、pIL 濃度、アニオン種を変化させて以上の測定を行った。

### 3.4 イオン液体の酸塩基性測定

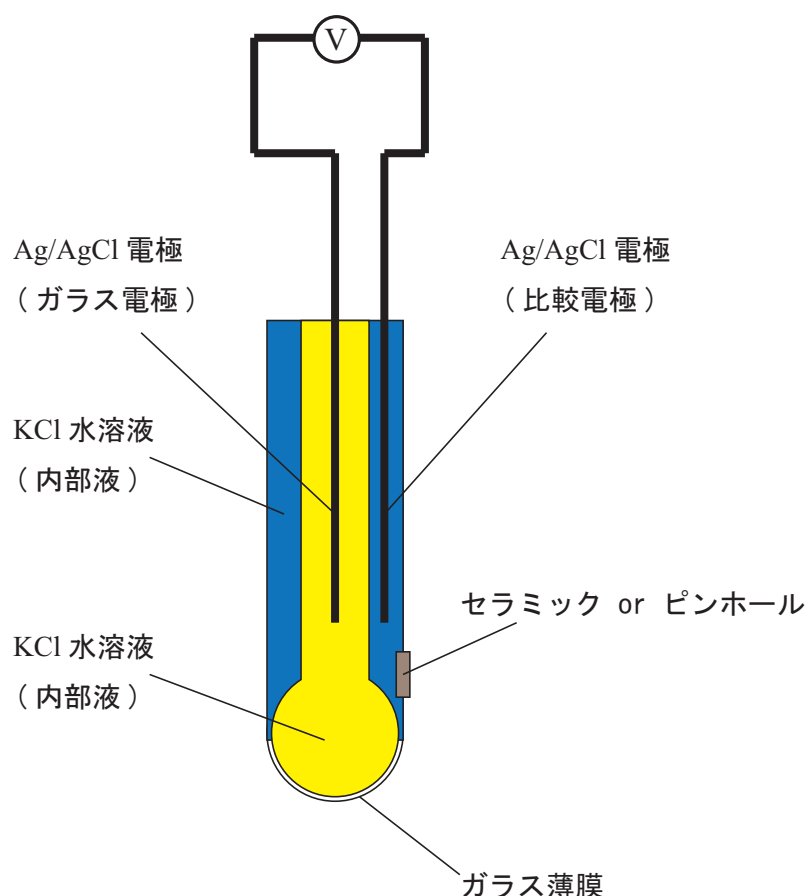


Fig. 3.6. ガラス電極の模式図

Fig. 3.6 に、水中での pH 測定で最も一般的な、ガラス電極の模式図を示す。ガラス薄膜が試料溶液中のプロトンに応答し、比較電極との間に電位差が生じる。しかし、このガ

ラス電極は水中の pH にしか応答しないということがわかっており [45]、非水系溶媒、イオン液体中のプロトンを検出するには水中以外のプロトンにも応答する電極を用いる必要がある。今回は、イオン液体中のプロトンに応答することがわかっている、Ion-sensitive Field Effect Transistor(ISFET) 電極を用いた。

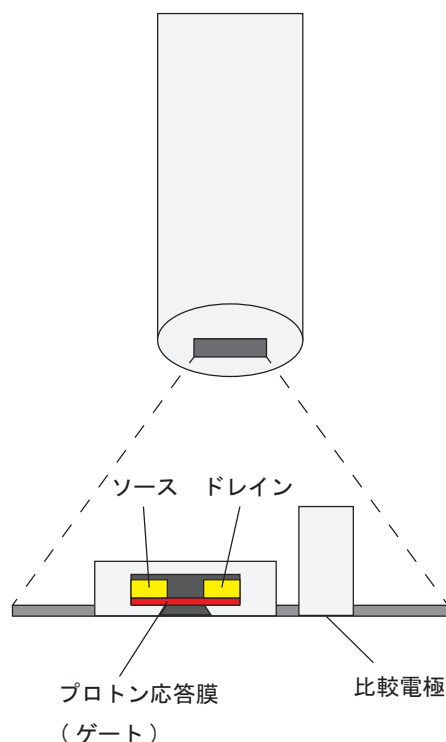


Fig. 3.7. ISFET 電極の模式図

Fig. 3.7 に、ISFET 電極の内部構造の模式図を示す。プロトン応答膜に生じる電位が電界効果トランジスタ (FET) におけるゲートの役割をすることで、ソース・ドレイン間にプロトン濃度に応じた電位が生じる。比較電極内には KCl 水溶液を溶媒とした高分子ゲルが充填されている。この ISFET 電極がイオン液体中のプロトンに応答する原理は明らかになっていないが、プロトン濃度に対してネルンスト応答する (観測される電位  $E$  とプロトン濃度の対数  $\log [H^+]$  が直線関係にある) ことが確かめられている。ISFET 電極として、HORIBA LAQUA FLAT ISFET 0040-10D を用いて、以下の 4 種類の滴定を行った。

1.  $[C_2mIm^+][TFSA^-]$  中での TAPEG の酸解離定数  $K_a$  ; 溶媒を  $[C_2mIm^+][TFSA^-]$  とし、20kTAPEG(塩基) 溶液を HTFSA(酸) 溶液で滴定
2.  $[C_2mIm^+][TFSA^-]$  中での ブチルアミン ( $BtNH_2$ ) の酸解離定数  $K_a$  ; 溶媒を  $[C_2mIm^+][TFSA^-]$  とし、HTFSA(酸) 溶液を  $BtNH_2$ (塩基) 溶液で滴定
3.  $[C_2ImH^+][TFSA^-]$  の自己解離定数  $K_s$  ; 溶媒を  $[C_2ImH^+][TFSA^-]$  とし、HTFSA(酸) 過剰溶液を  $C_2Im$ (塩基) 過剰溶液で滴定

4.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中での  $\text{C}_2\text{Im}$  の酸解離定数  $K_a$  ; 溶媒を  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  とし、HTFSA(酸) 溶液を  $\text{C}_2\text{Im}$ (塩基) 溶液で滴定

滴定に用いた酸・塩基溶液は、以下の手順に従って作成した。

Section 3.1 で合成したイオン液体を溶媒として用いて、グローブボックス内 Ar ガス下で、HTFSA を加えて酸溶液を調製する。滴定量に合わせて中和に必要な塩基の濃度を決定し、同様にイオン液体の塩基過剰溶液を調製する。 $\text{C}_2\text{Im}$  は減圧蒸留の後にモレキュラーシーブスによる脱水、20kTAPEG は真空乾燥、 $\text{BtNH}_2$  はモレキュラーシーブスのみによる脱水を行い、塩基溶液を調製した。

Table 3.1. 作成した溶液の種類と濃度

	1. $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中 TAPEG の $K_a$	2. $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中 $\text{BtNH}_2$ の $K_a$
酸 塩基	HTFSA $0.026 \text{ mol dm}^{-3}$ 20kTAPEG $0.094 \text{ mol dm}^{-3}$	HTFSA $0.041 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{BtNH}_2$ $0.077 \text{ mol dm}^{-3}$
	3. $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$ の $K_s$	4. $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 中 $\text{C}_2\text{Im}$ の $K_a$
酸 塩基	HTFSA $1.19 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{C}_2\text{Im}$ $3.90 \text{ mol dm}^{-3}$	HTFSA $0.032 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{C}_2\text{Im}$ $1.15 \text{ mol dm}^{-3}$

Table 3.2. 容器内の液量

1	2	3	4
$2.80 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	$3.77 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	$7.29 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$	$3.66 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$

それぞれの滴定で用いた溶液の濃度と組み合わせを Table. 3.1 に示した。この溶液を用いて、一回の滴定量を  $0.1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  とし、1 の滴定では塩基溶液、2,3,4 の滴定では酸溶液を容器に入れ、ISFET 電極で電位を測定しながら中和滴定を行った。容器に入れた液量は、Table. 3.2 に示した。測定データを、A. グランプロット、B. 非線形最小二乗フィッティングの二種類の方法によって解析し、平衡定数を求めた。自己解離定数の報告例のある EAN の滴定を例に挙げて、以下、二つの手法の説明を行う。実験条件は、EAN を溶媒として 1.32 M の HTFSA(酸) 溶液  $14.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  を 10.4 mM の  $\text{BtNH}_2$ (塩基) 溶液で滴定し、一回の滴定量を  $0.1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  とした。 $1.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の滴定で中和点を迎え、400 mV 程度の電位ジャンプが観測された。

### 3.4.1 グランプロットによる解析

グランプロットの詳細は付録に示すが、Nernst の式に基づいた解析方法であり、観測された電位と自己解離定数  $K_s$  の関係は、酸過剰・塩基過剰領域で、それぞれ eq. 3.1、eq. 3.2

のように書ける。

$$(V_0 + V_t)10^{E/g} = 10^{E'_0/g}(V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[\text{BtNH}_2]_0) \quad (3.1)$$

$$(V_0 + V_t)10^{-E/g} = (V_t[\text{BtNH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0)10^{-(\log K_s + E'_0/g)} \quad (3.2)$$

$V_0$  は容器内酸溶液の液量、 $V_t$  は加えた塩基溶液の液量、 $E$  は測定された電位、 $E'_0$  は標準電極電位、 $g = RT/F \ln 10$  ( $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $F$  はファラデー定数)、 $[\text{HTFSA}]_0$  は酸溶液初期濃度、 $[\text{BtNH}_2]_0$  は塩基溶液初期濃度。この左辺を計算し、 $V_t$  に対してプロットしたのがグランプロット (Fig. 3.8) となる。最小二乗法によって直線を引き、傾きと切片から標準電極電位  $E_0$ 、平衡定数  $K_s$  が求まる。EAN の自己解離定数  $K_s = 9.71 \pm 0.02$  となり、論文で報告されている値 9.83 [45] と矛盾しない。

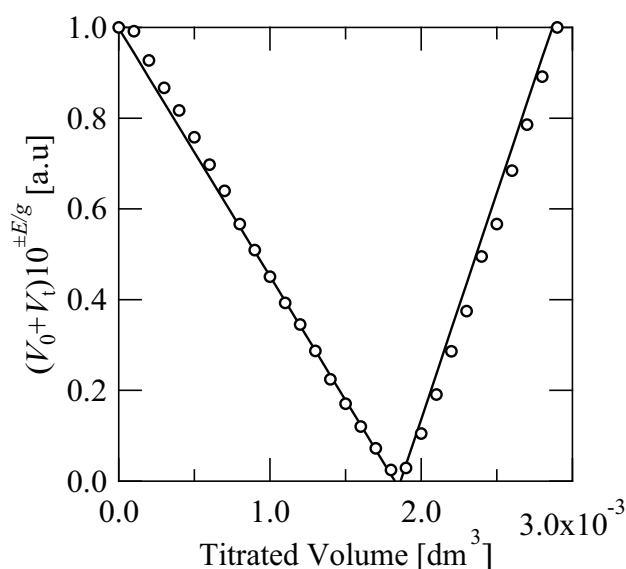


Fig. 3.8. EAN の電位差滴定におけるグランプロット

また、詳細は付録に示すが、非プロトン性イオン液体中の溶質の解析には、以下の式を用いた。それぞれ、酸・塩基領域でのグランプロットになる。

$$(V_0 + V_t)10^{E/g} = 10^{E'_0/g}(V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[\text{BtNH}_2]_0) \quad (3.3)$$

$$V_0[\text{HTFSA}]_0 10^{-E/g} = (V_t[\text{BtNH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0)10^{-(\log K_a + E'_0/g)} \quad (3.4)$$

### 3.4.2 非線形最小二乗フィッティングによる解析

詳細は付録に示すが、酸塩基平衡式を解くことで、プロトン濃度は以下のように書ける。

$$[\text{H}^+] = \frac{\Delta C + \sqrt{\Delta C^2 + 4K_s}}{2} \quad (3.5)$$

$$\Delta C = \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[\text{BtNH}_2]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (3.6)$$

Nernst の式より、電位と酸濃度は以下の関係がある。

$$E = E'_0 + g \log [\text{H}^+] = E'_0 + g \log \frac{\Delta C + \sqrt{\Delta C^2 + 4K_s}}{2} \quad (3.7)$$

eq. 3.7 の式を関数として用いて、標準電極電位  $E'_0$  と自己解離定数  $K_s$  をフィッティングパラメーターとし、それ以外に実験値を用いて、フィッティングによる解析を行った (Fig. 3.9)。三回の測定値について同一の  $E_0 \cdot K_s$  を用いて非線形最小二乗フィッティングを行い、グランプロットにより求めた値と比較した。この実験により求められた EAN の  $pK_s$  は 9.61 であり、グランプロットで求められた値に近い。以上の結果から、本手法による電位差滴定の結果が妥当であることが確認できた。

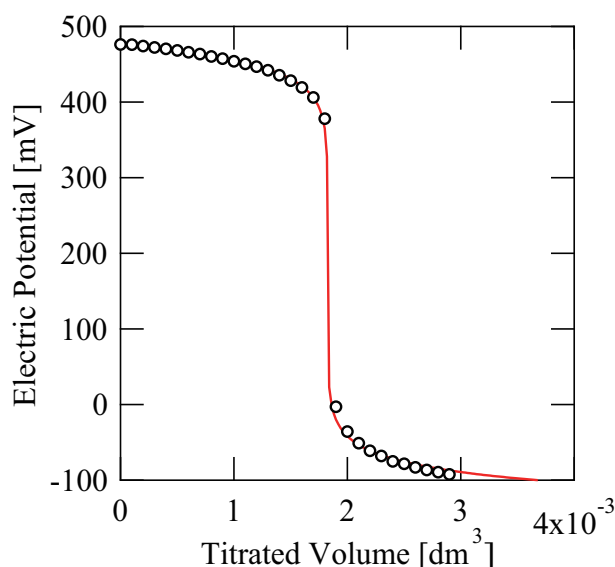


Fig. 3.9. EAN の滴定曲線とその非線形二乗フィッティング

また、詳細は付録に示すが、非プロトン性イオン液体中の溶質の解析には、以下の式を用いた。

$$[\text{H}^+] = \frac{\Delta C - K_a + \sqrt{(\Delta C - K_a)^2 + 4K_a C_H}}{2} \quad (3.8)$$

$$C_H = \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (3.9)$$

### 3.5 イオンゲルの弾性測定・反応率計算

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  と  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の混合溶媒を溶媒として用いて、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  の濃度を 12 mM、18 mM の二種作成し、分子量 10k、濃度 5.0 mM

の Tetra-PEG を用いてゲル化させ、 $1 \times 5 \times 20$  mm の短冊状に成形して試験用のサンプルとした。引っ張り試験機は SHIMADZU EZ-L 50N を用いて、引っ張り速度  $1 \text{ mm s}^{-1}$  の条件で測定を行った。自然長から破断するまで引っ張り、その応力を記録した。そして、得られた曲線の初期の傾きから弾性率を算出した。測定された弾性率から反応率を計算するために、Miller-Macosko の樹状構造理論 [46] を基にした四分岐ポリマーゲルの理論弾性率 [47] との比較を行った。高分子鎖が自己無撞着なファントム鎖であることを仮定した場合の反応率  $p$  と弾性率  $G$  の関係は、eq. 3.10 のように表わされる。

$$G = \left\{ \frac{1}{2} P(X_3) + P(X_4) \right\} cRT \quad (3.10)$$

$c$  は高分子濃度、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度を表わす。 $P(X_3)$  と  $P(X_4)$  については、以下の式で表わされる。

$$P(X_3) = 4 C_3 P(F^{\text{out}}) \{1 - P(F^{\text{out}})\}^3 \quad (3.11)$$

$$P(X_4) = \{1 - P(F^{\text{out}})\}^4 \quad (3.12)$$

$$P(F^{\text{out}}) = \left( \frac{1}{p} - \frac{3}{4} \right)^{1/2} - \frac{1}{2} \quad (3.13)$$

$c = 5.0 \text{ mM}$ 、 $T = 298.15 \text{ K}$  での  $G$  と  $p$  の関係を、Fig. 3.10 に示す。この図における弾性率と実験結果を比較することで、作成したイオンゲルの反応率を求めた。

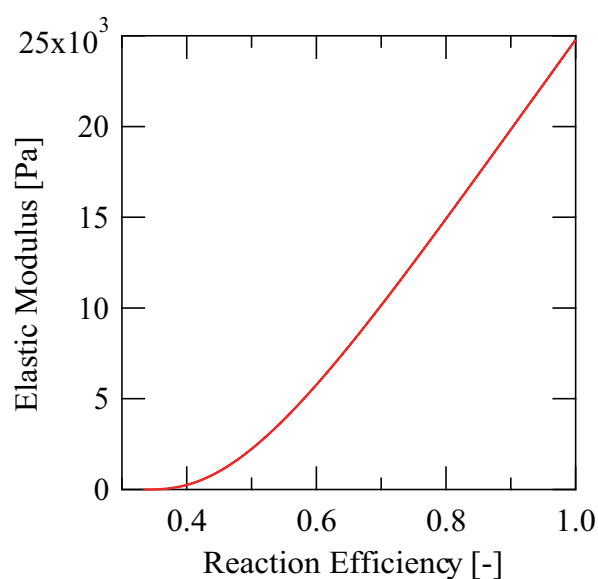


Fig. 3.10. ファントム鎖を仮定した際のポリマー濃度  $5.0 \text{ mM}$  での反応率と理論弾性率の関係

### 3.6 イオンゲル薄膜作製

$[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  と  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の混合溶媒を溶媒として用いて、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  の濃度を 12 mM とし、分子量 10k、濃度 5.0 mM の Tetra-PEG を用いた。TAPEG・TNPEG 溶液の二液を混合し、充分攪拌した後に孔径  $5.0\ \mu\text{m}$  のフィルターを通して泡を除いたあと、 $200\ \mu\text{m}$  のスペーサーを用いて、厚さ  $200\ \mu\text{m}$ 、縦横  $10 \times 10\ \text{cm}$  のイオンゲル薄膜を作成し、自立膜として用いれるかどうかを観察した。

## 第 4 章

# 結果及び考察

### 4.1 イオン液体中でのゲル化時間制御

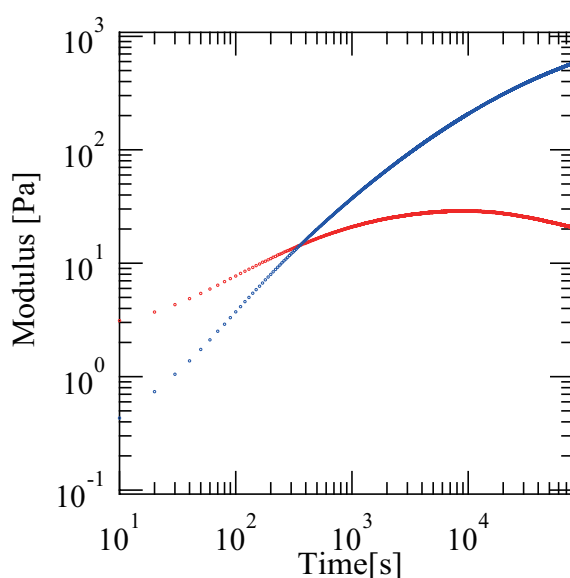


Fig. 4.1. Tetra-PEG ゲルの粘弾性の時間変化

Tetra-PEG の分子量 20k、濃度 2.5 mM、溶媒  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ 、pIL 濃度 1.3 mM。○;G'、  
○;G''

Fig. 4.1 に測定結果のうち、pIL 濃度が 1.3 mM のものを示す。時間経過につれて  $G'$ 、 $G''$  が上昇し、途中で急激に上昇した  $G'$  が  $G''$  を越えるという一般的なゲル化過程と同様の挙動が観測され、ゲル化時間は 419s となった。同様の測定を pIL 濃度を変えて、 $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  と  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-]$  の二種類の溶媒について行った結果を Fig. 4.2 に示す。系中の pIL 濃度が増えるにつれ、どちらのイオン液体においてもゲル化時間が単調に増加していることがわかった。これは、pIL の添加によって  $-\text{NH}_2$  のプロトン化が起こり、ゲル化時間の制御に成功していること、イオン液体のアニオン種にかかわらず pIL



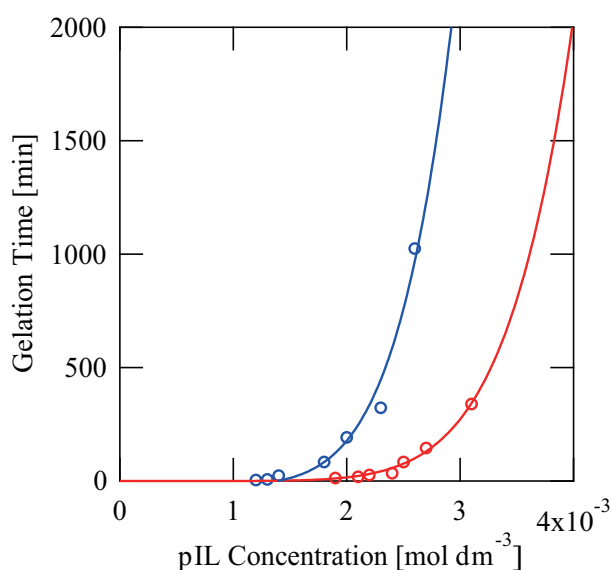


Fig. 4.2. ゲル化時間と pIL 添加量の関係

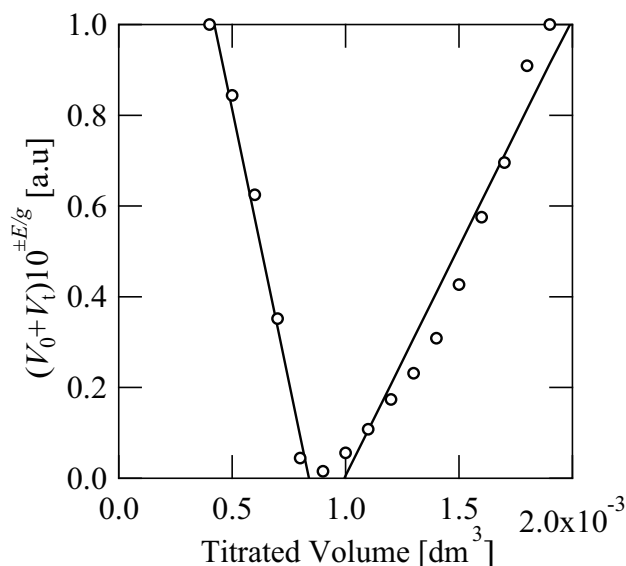
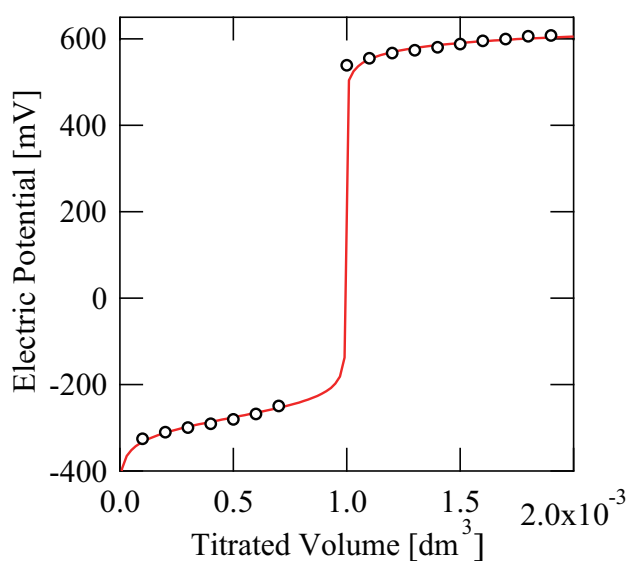
●;  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-] + [\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$ 、○;  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{BF}_4^-] + [\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{BF}_4^-]$  の実験点を示し、曲線は単純なべき乗でのフィッティング結果を示す。

の添加によってゲル化時間を制御できることを示している。また、アニオン  $[\text{BF}_4^-]$  の方が  $[\text{TFSA}^-]$  よりも大量の pIL が制御に必要であることから、ゲル化時間にアニオン依存性があることが示唆されている。

## 4.2 イオン液体中の酸塩基性

Fig. 4.2 の結果は Tetra-PEG の分子量 20k、濃度 2.5 mM での結果に過ぎず、他の分子量・濃度でのゲル化時間を知るためには、ゲル化の反応機構を明らかにする必要がある。ゲル化反応の反応速度論的解析には反応速度定数  $k_{\text{gel}}$ 、アミンの酸解離定数  $K_a$ 、pIL の自己解離定数  $K_s$  を求める必要がある。現時点では  $K_a$  と  $K_s$  について、電位差滴定によって平衡定数を算出した結果を報告する。

## 4.2.1 非プロトン性イオン液体中での TAPEG の酸解離定数

Fig. 4.3.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中での TAPEG の電位差滴定におけるグランプロットFig. 4.4.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中 TAPEG の電位差滴定曲線  
赤線は非線形最小二乗法によるフィッティング結果を表す。

非プロトン性イオン液体  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中での TAPEG の電位差滴定を行った。 $1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の滴定で中和点を迎え、700 mV 程度の電位ジャンプが観察された。この滴定曲線のグランプロットを 4.3 に示す。傾きと切片より、 $\text{p}K_{\text{a}} = 17.1 \pm 0.1$  という値が得られた。また、Fig. 4.4 の赤線で示した非線形最小二乗フィッティングにより得られた値は 16.7 となった。

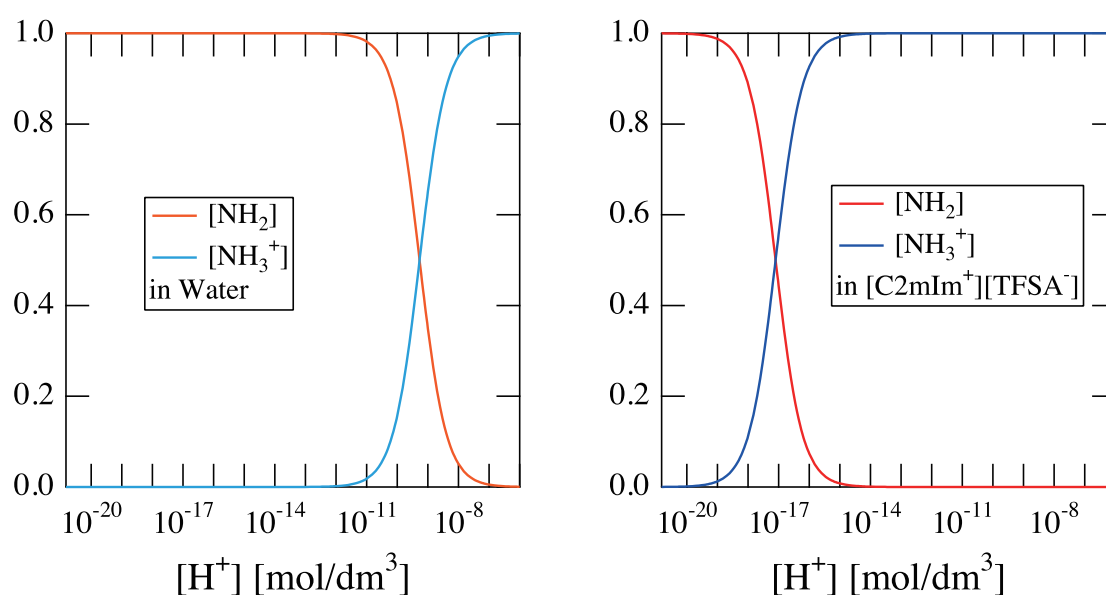
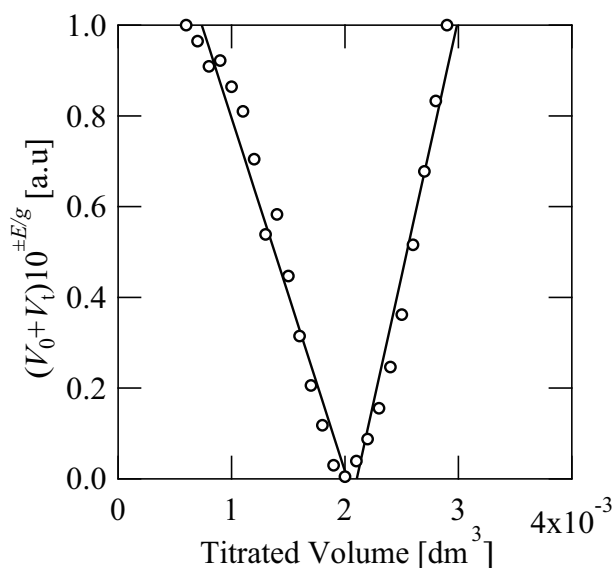
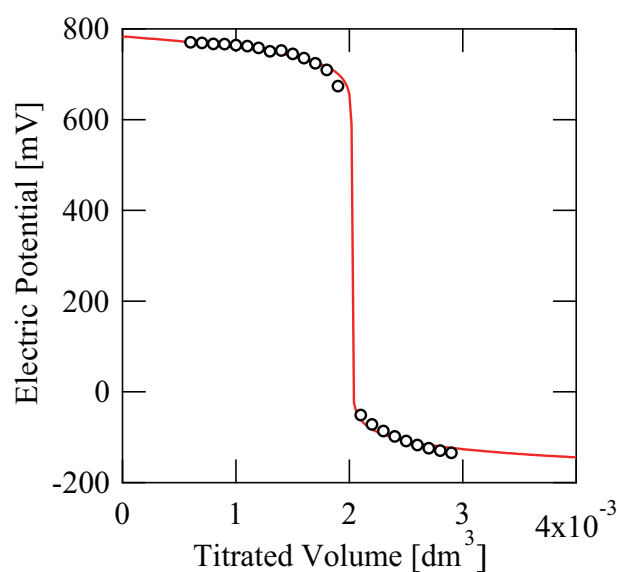


Fig. 4.5. (左) 水中、(右) イオン液体中での TAPEG の  $NH_3^+$  末端の生成分布曲線

Fig. 4.5 はそれぞれ非プロトン性イオン液体中、水中でのプロトン化されたアミン末端の生成分布曲線であり、イオン液体中で測定された  $pK_a = 17.1$  という値が、水中で測定された  $pK_a = 9.2$  という値よりも遥かに大きく、同じ酸濃度でもプロトン化されている末端の数が大きく異なることが分かった。これは、水中では水が自己解離により酸・塩基として働くために  $pK_a = 14$  以上にはならないのに対し、非プロトン性イオン液体中には水が存在しないために、塩基がより強く働いていると解釈できる。

4.2.2 非プロトン性イオン液体の  $\text{BtNH}_2$  の酸解離定数Fig. 4.6.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中の  $\text{BtNH}_2$  の電位差滴定におけるグランプロットFig. 4.7.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中  $\text{BtNH}_2$  の電位差滴定曲線  
赤線は非線形最小二乗法によるフィッティング結果を表す。

アミン末端の酸解離定数における高分子効果を明らかにするために、非プロトン性イオン液体  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中で、低分子である  $\text{BtNH}_2$  の滴定を行った。 $2.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の滴定で中和点を迎え、700 mV 程度の電位ジャンプが観察された。この滴定曲線のグランプロットを 4.6 に示す。傾きと切片より、 $\text{p}K_a = 17.01 \pm 0.06$  という値が得られた。ま

た、Fig. 4.7 の赤線で示した非線形最小二乗フィッティングにより得られた値は 16.51 となった。この値は TAPEG 末端のアミンの酸解離定数とほぼ同じ値であり、酸解離定数において鎖長依存性がないことがわかった。

### 4.2.3 プロトン性イオン液体の自己解離定数

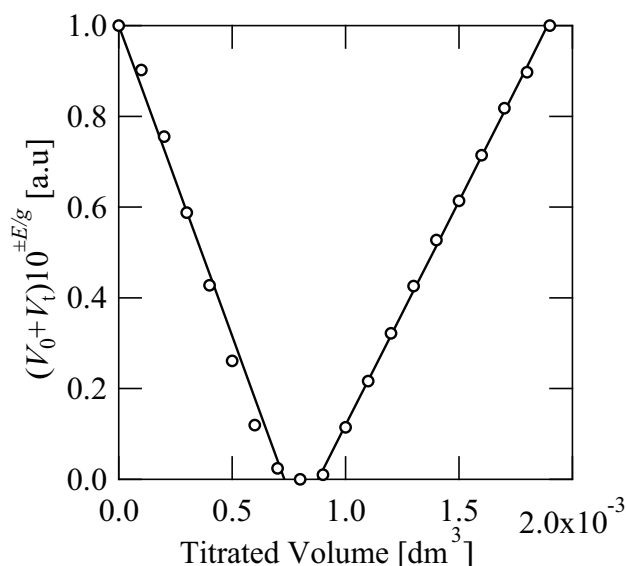


Fig. 4.8.  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の電位差滴定におけるグランプロット

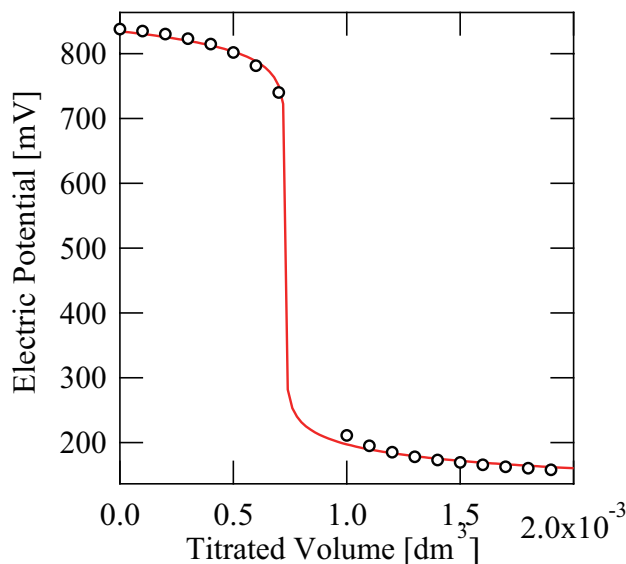


Fig. 4.9.  $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の電位差滴定曲線  
赤線は非線形最小二乗法によるフィッティング結果

pIL $[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  の電位差滴定を行った。 $0.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の滴定で中和点を迎え、

500 mV 程度の電位ジャンプが観察された。この滴定曲線のグランプロットを 4.8 に示す。傾きと切片より、 $pK_a = 12.35 \pm 0.05$  という値が得られた。また、Fig. 4.4 の赤線で示した非線形最小二乗フィッティングにより得られた値は 12.1 となった。この値は、中性の  $[C_2Im^+][TFSA^-]$  中に  $10^{-6}$  M 程度の  $C_2Im$  と  $HTFSA$  が存在しているということを示している。

#### 4.2.4 非プロトン性イオン液体中での $C_2Im$ の酸解離定数

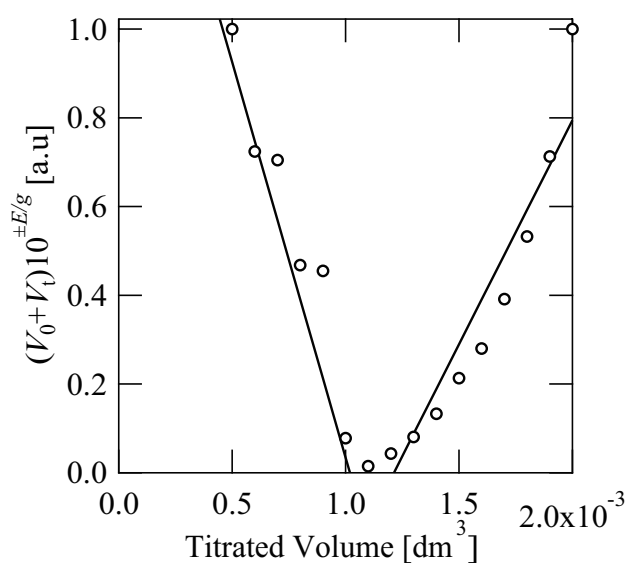


Fig. 4.10. Fig. 4.11 のグランプロット

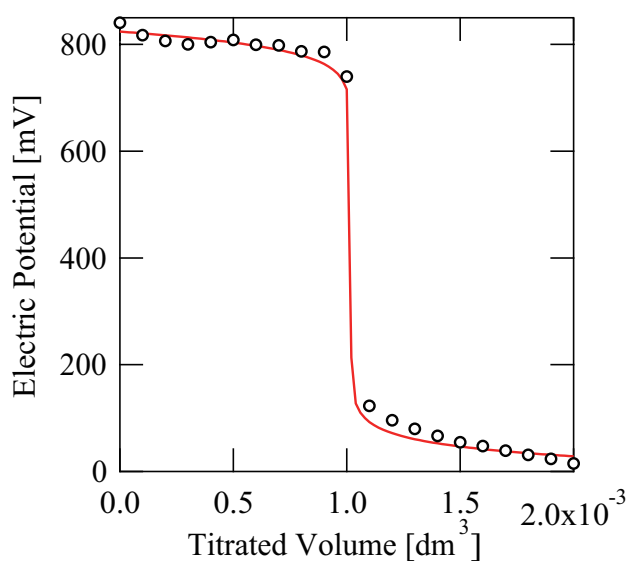


Fig. 4.11.  $[C_2mIm^+][TFSA^-]$  中  $C_2Im$  の電位差滴定曲線。赤線は最小二乗法によるフィッティング結果を示す。

非プロトン性イオン液体  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  中での  $\text{C}_2\text{Im}$  の電位差滴定を行った。 $1.1 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$  の滴定で中和点を迎え、600 mV 程度の電位ジャンプが観察された。この滴定曲線のグランプロットを 4.10 に示す。傾きと切片より、 $\text{p}K_{\text{a}} = 14.0 \pm 0.3$  という値が得られた。また、Fig. 4.11 の赤線で示した非線形最小二乗フィッティングにより得られた値は 14.0 となった。

この値をアミン末端の  $\text{p}K_{\text{a}} = 17$  という値と比べると、アミン末端のほうが遥かに塩基性が強く、pIL を加えると  $\text{C}_2\text{ImH}^+$  のプロトンがほぼ全てアミン末端に移動することがわかる。このことが、pIL の微少濃度変化がゲル化時間の急激な変化を起こすという事実を説明している。

### 4.3 イオンゲルの反応率

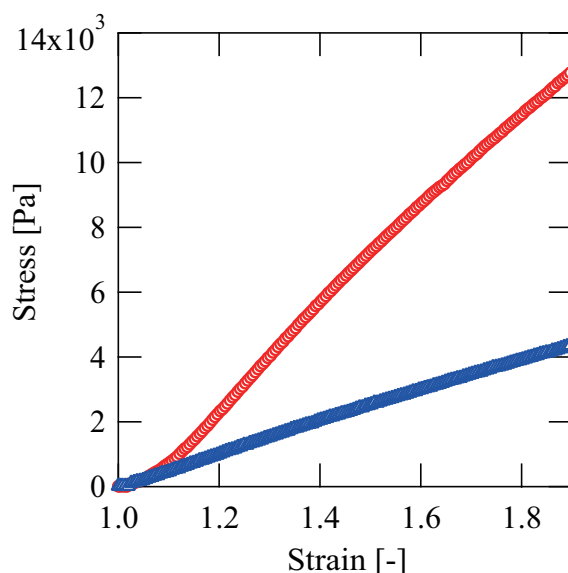


Fig. 4.12.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-] \cdot \text{pIL}[\text{C}_2\text{ImH}^+][\text{TFSA}^-]$  混合溶媒ゲルの引張り試験結果

○;pIL 濃度 12 mM、○;pIL 濃度 18 mM の条件で作成したイオンゲル。

レオメーターの測定により、pIL の添加量を 12 mM、18 mM としたとき、ゲル化時間はそれぞれ 1 時間と 12 時間であることが分かった。その値をもとにゲルを作成し、それぞれに引っ張り試験を行った結果を Fig. 4.12 に示す。変形につれて応力が単調増加していることが分かった。12 mM、18 mM のゲルについて、弾性率はそれぞれ 7702、2420 Pa となり、反応率は、それぞれ 65 %、51 % となった。これは以前報告されている、非プロトン性イオン液体のみで作られたイオンゲルの反応率 81 % よりも低く、プロトン性イオン液体の添加量が増えると反応率が低下している。これは、アミン末端が  $\text{C}_2\text{Im}$  よりも遥

かに塩基として強いため、プロトン化されたアミン末端からプロトンが放出されず、反応しない末端が残ることが原因と考えられる。これを改善するためには、アミン末端と同程度の酸解離定数を持ったプロトン性イオン液体を用いた制御を行い、反応につれて素早くアミン末端からプロトンが放出されるという制御を行う必要があり、イオン液体中での酸塩基性をさらに詳しく調査していくことが必要であると考えられる。

#### 4.4 イオンゲル薄膜



Fig. 4.13.  $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$  を溶媒として作製した Tetra-PEG イオンゲル薄膜

Fig. reffig:iongelmem にイオンゲル薄膜の写真を示す。Section 4.4 で高分子濃度 5.0 mM(6 wt%) という条件では弾性率が 7kPa 程度であることが示されたが、この弾性率のゲルを用いても、厚み 200  $\mu\text{m}$  の自立膜の作製が可能であることが分かった。酸塩基制御・反応機構の解明を通して反応率を上げることで、より高強度で、適用できる圧力範囲の広いイオンゲル薄膜の作製が可能になることが期待される。



## 第 5 章

# 結論

添加するプロトン性イオン液体の濃度によってゲル化時間を制御する方法を確立し、ゲル化時間の自由な設定及びゲルの成形、薄膜化が可能となった。

ゲル化機構のうち、酸塩基平衡が関わる部分について明らかにした。プロトン性イオン液体の自己解離平衡定数とアミン末端の酸解離平衡定数の差によってアミン末端のプロトン化率が変化し、本研究の条件では両者の差が大きく、加えたプロトン性イオン液体の量だけアミンがプロトン化されていることがわかった。

一方で、プロトン性イオン液体とアミン末端の酸塩基性の差が大きすぎるために、反応が進行してもプロトンが吐き出されず、未反応末端が増えてしまうことがわかった。この問題を解決するためには、アミン末端の酸解離平衡定数に近い値の自己解離平衡定数を持つプロトン性イオン液体を探し、この系に適用することが必要であるということが示唆された。

## 付録 A

# 酸塩基平衡とグランプロット

### A.1 ネルンストの式

測定される電位  $E$  と水素イオン濃度  $[H^+]$  との間には eq. A.1 で示される関係がある。

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] + \ln \gamma_H - E_{J,H}[H^+] \quad (A.1)$$

ここで、 $E_0$  は標準電極電位、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度、 $F$  はファラデー定数、 $\gamma_H$  は水素イオンの活量係数、 $E_{J,H}$  は試料溶液と塩橋との液間電位差である。測定中、イオン液体溶液のイオン強度は非常に強く、滴定中に変化しないと考えられるので、 $\gamma_H$  は常に一定であると考えられる。そこで eq. A.1 は次式で表される。

$$E = E'_0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] - E_{J,H}[H^+] \quad (A.2)$$

$$E'_0 = E_0 + \ln \gamma_H \quad (A.3)$$

$E'_0$ 、 $E_{J,H}$  は定数とみなすことができる。eq. A.2 と溶液中の酸塩基濃度、pH 電極の電位から、平衡定数を求めることが可能である。

### A.2 自己解離する溶媒の酸塩基性

自己解離するプロトン性イオン液体 (pIL)、1-ethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[C_2Im^+][TFSA^-]$ ) 中での酸塩基性を考える。自己解離定数を  $K_s$  とすると、 $[C_2ImH^+][TFSA^-]$  の自己解離反応は eq. A.4、A.5 で表される。



$$K_s = [C_2Im][HTFSA] \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6} \quad (A.5)$$

$[C_2Im]$  は 1-ethylimidazole、 $[HTFSA]$  は trifluoromethanesulfonimide のモル体積濃度を示す。溶液が中性のとき、eq. A.6 のような関係が成り立つ。

$$[C_2Im] = [HTFSA] = \sqrt{K_s} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A.6})$$

$V_0$  ml の強酸溶液 (濃度  $[HTFSA]_0$  の HTFSA 溶液) に強塩基性溶液 (濃度  $[C_2Im]_0$  の  $C_2Im$  溶液) を  $V_t$  ml を加えることを考える。eq. A.4 で示される中和反応が起こり、中性分子  $[C_2ImH^+][TFSA^-]$ 、酸 HTFSA、塩基  $C_2Im$  が化学平衡に従って溶液中に存在することになる。

$$C_H = \frac{V_0[HTFSA]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A.7})$$

$$C_{C_2Im} = \frac{V_t[C_2Im]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A.8})$$

とおくと、 $C_2Im$  と HTFSA は当量ずつ反応するため、

$$[HTFSA] - [C_2Im] = C_H - C_{C_2Im} = \Delta C = \text{Const.} \quad (\text{A.9})$$

eq. A.5、A.9 より、eq. A.10 が導ける。

$$[HTFSA]^2 - \Delta C[HTFSA] - K_s = 0 \quad (\text{A.10})$$

$[HTFSA]$  は強酸であり、pIL 中で  $[HTFSA]$  は  $[H^+]$  として振る舞うと考えられるので、解の公式より、

$$[H^+] \sim [HTFSA] = \frac{\Delta C + \sqrt{\Delta C^2 + 4K_s}}{2} \quad (\text{A.11})$$

と表される。この eq. A.11 から、pIL の酸溶液を塩基溶液で滴定した場合に、 $\log [H^+]$  は Fig. A.1 左で示すような曲線を描くことがわかる。また、塩基溶液を酸溶液で滴定すると、Fig. A.1 右で示すような曲線を描く。

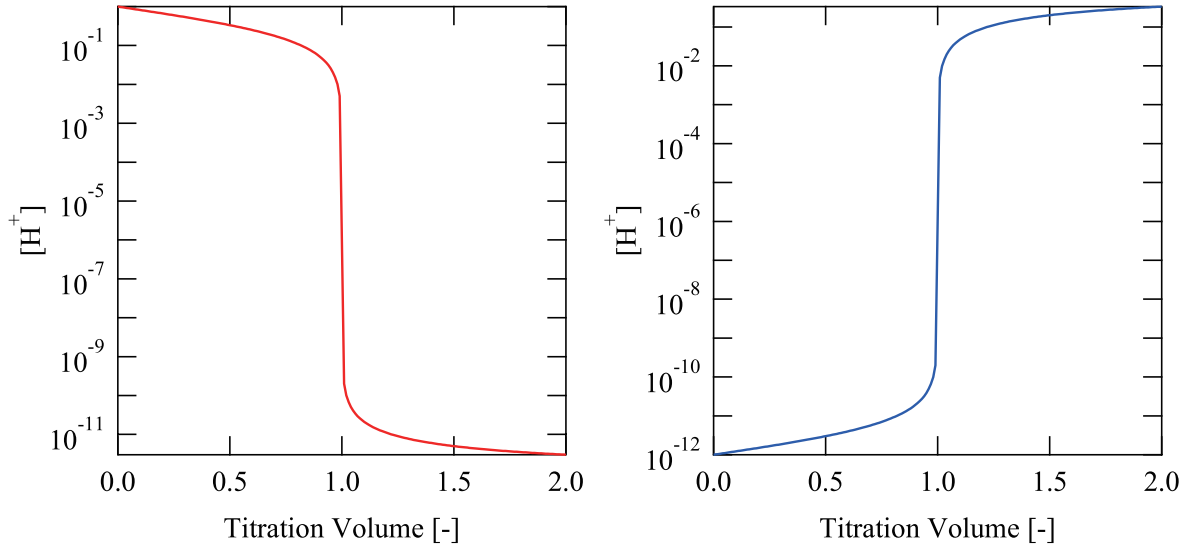


Fig. A.1. pIL の (左) 酸溶液を塩基溶液で滴定した場合 (右) 塩基溶液を酸溶液で滴定した場合の  $[H^+]$

また、 $K_s$  が滴定濃度比べて十分小さいとき、酸過剰溶液の場合は加えた酸と塩基がほぼ完全に反応していると考えられ、余剰分の酸のみを考えればよく、

$$[H^+] \sim \Delta C \quad (A.12)$$

と近似でき、塩基過剰の場合も同様に、

$$[H^+] = \frac{K_s}{C_2 \text{Im}} \sim \frac{K_s}{-\Delta C} \quad (A.13)$$

と近似できる。今回の実験条件では  $K_s$  が小さく、中和点近傍においても近似が十分適用できるため、フィッティングには eq. A.12、A.13 を用いた。

### A.2.1 酸溶液を塩基溶液で滴定した場合のグランプロット

グランプロット [48] を用いることで、滴定体積と溶液初期濃度、観測された電極電位から標準電極電位と平衡定数を求めることができる。以下、グランプロットの説明を行う。

$E_{J,H}[H^+]$  の項は小さいので無視できるとすると、eq. A.2 は eq. A.14 のように変形できる。

$$E = E'_0 + g \log [H^+] \quad (A.14)$$

ここで  $g = RT/F \ln 10$  である。酸過剰領域でのグランプロットは、eq. A.12 より、

$$E = E'_0 + g \log \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[C_2\text{Im}]_0}{V_0 + V_t} \quad (A.15)$$

従って、

$$(V_0 + V_t)10^{(E-E'_0)/g} = V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[\text{C}_2\text{Im}]_0 \quad (\text{A.16})$$

$$(V_0 + V_t)10^{E/g} = 10^{E'_0/g}(V_0[\text{HTFSA}]_0 - V_t[\text{C}_2\text{Im}]_0) \quad (\text{A.17})$$

測定された電位より、eq. A.17 の左辺を計算して  $V_t$  に対してプロットすると直線となり、最小二乗法により求めた直線の傾き  $a$  と切片  $b$  から  $E'_0$  および  $[\text{C}_2\text{Im}]_0$  が決定される。

$$E'_0 = g \log \frac{b}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.18})$$

$$[\text{C}_2\text{Im}]_0 = -\frac{aV_0[\text{HTFSA}]_0}{b} \quad (\text{A.19})$$

塩基過剰領域でのグランプロットは、eq. A.14 と A.13 より、

$$E = E'_0 + g \log \frac{K_s(V_0 + V_t)}{V_t[\text{C}_2\text{Im}]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.20})$$

$$= E'_0 + g \log K_s + g \log \frac{V_0 + V_t}{V_t[\text{C}_2\text{Im}]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.21})$$

従って、

$$(V_0 + V_t)10^{-E/g} = (V_t[\text{C}_2\text{Im}]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0)10^{-(\log K_s + E'_0/g)} \quad (\text{A.22})$$

酸過剰領域と同様に、eq. A.22 の左辺を計算して  $V_t$  に対してプロットすると直線となり、最小二乗法により求めた直線の傾き  $a'$  と切片  $b'$  から  $\log K_s + E'_0/g$  および  $[\text{C}_2\text{Im}]_0$  が決定される。

$$\log K_s + E'_0/g = -\log \frac{-b'}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.23})$$

$$[\text{C}_2\text{Im}]_0 = -\frac{a'V_0[\text{HTFSA}]_0}{b'} \quad (\text{A.24})$$

従って、eq. A.18 より、

$$\text{p}K_s = -\log K_s = \log \frac{-b'}{V_0[\text{HTFSA}]_0} + \log \frac{b}{V_0[\text{HTFSA}]_0} = \log \frac{-b'b}{(V_0[\text{HTFSA}]_0)^2} \quad (\text{A.25})$$

### A.2.2 塩基溶液を酸溶液で滴定した場合のグランプロット

Section A.2.1 において、 $V_0$  と  $V_t$  を入れ替えればよく、酸過剰領域でのグランプロットは、

$$(V_0 + V_t)10^{E/g} = 10^{E'_0/g}(V_t[\text{HTFSA}]_0 - V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0) \quad (\text{A.26})$$

$V_t$  に対して左辺をプロットした傾き  $a$  と切片  $b$  から、

$$E'_0 = g \log \frac{-b}{V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0} \quad (\text{A.27})$$

$$[\text{HTFSA}]_0 = -\frac{aV_0[\text{C}_2\text{Im}]_0}{b} \quad (\text{A.28})$$

塩基過剰領域でのグランプロットは、

$$(V_0 + V_t)10^{-E/g} = (V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0 - V_t[\text{HTFSA}]_0)10^{-(\log K_s + E'_0/g)} \quad (\text{A.29})$$

$V_t$  に対して左辺をプロットした傾き  $a'$  と切片  $b'$  から、

$$\log K_s + E'_0/g = -\log \frac{b'}{V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0} \quad (\text{A.30})$$

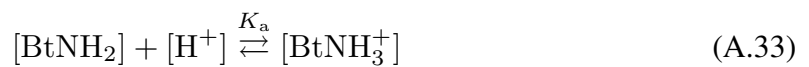
$$[\text{HTFSA}]_0 = -\frac{a'V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0}{b'} \quad (\text{A.31})$$

従って、eq. A.27 より、

$$\text{p}K_s = -\log K_s = \log \frac{-b'b}{(V_0[\text{C}_2\text{Im}]_0)^2} \quad (\text{A.32})$$

## A.3 非水系溶媒中での溶質の酸塩基性

自己解離がない（無視できる）非プロトン性イオン液体 (aIL)、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ( $[\text{C}_2\text{mIm}^+][\text{TFSA}^-]$ ) に、強酸 HTFSA と強塩基 Buthylamine( $\text{BtNH}_2$ ) を加える場合を考える。イオン液体中で  $[\text{HTFSA}]$  は  $[\text{H}^+]$  として振る舞うと考えられるので、 $\text{BtNH}_2$  の酸解離定数を  $K_a$  とすると、



$$K_a = \frac{[\text{BtNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{BtNH}_3^+]} \quad (\text{A.34})$$

$V_0$  ml の強酸溶液 (濃度  $[\text{HTFSA}]_0$  の HTFSA 溶液) に塩基性溶液 (濃度  $[\text{BtNH}_2]_0$  の  $\text{BtNH}_2$  溶液) を  $V_t$  ml を加えることを考える。eq. A.33 で示される中和反応が起こり、酸 HTFSA、塩基  $\text{BtNH}_2$ 、 $\text{BtNH}_3^+$  が化学平衡に従って溶液中に存在することになる。

$$C_H = \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A.35})$$

$$C_{\text{NH}_2} = \frac{V_t[\text{BtNH}_2]_0}{V_0 + V_t} \text{ mol dm}^{-3} \quad (\text{A.36})$$

とおくと、

$$[\text{BtNH}_3^+] + [\text{H}^+] = C_H \quad (\text{A.37})$$

$$[\text{BtNH}_3^+] + \text{BtNH}_2 = C_{\text{NH}_2} \quad (\text{A.38})$$

が成り立つ。eq. A.34、A.37、A.38 より、eq. A.39 が導ける。

$$[\text{H}^+]^2 - (C_H - C_{\text{NH}_2} - K_a)[\text{H}^+] - K_a C_H = [\text{H}^+]^2 - (\Delta C - K_a)[\text{H}^+] - K_a C_H \quad (\text{A.39})$$

解の公式より、

$$[\text{H}^+] = \frac{\Delta C - K_a + \sqrt{(\Delta C - K_a)^2 + 4K_a C_H}}{2} \quad (\text{A.40})$$

と表される。この eq. A.40 から、aIL を溶媒として、酸溶液を塩基溶液で滴定した場合に、 $\log [\text{H}^+]$  は Fig. A.2 左で示すような曲線を描くことがわかる。また、塩基溶液を酸溶液で滴定すると、Fig. A.2 右で示すような曲線を描き、この場合は溶液中の酸濃度が重要になるため、Section A.2 での結果と大きく異なる。

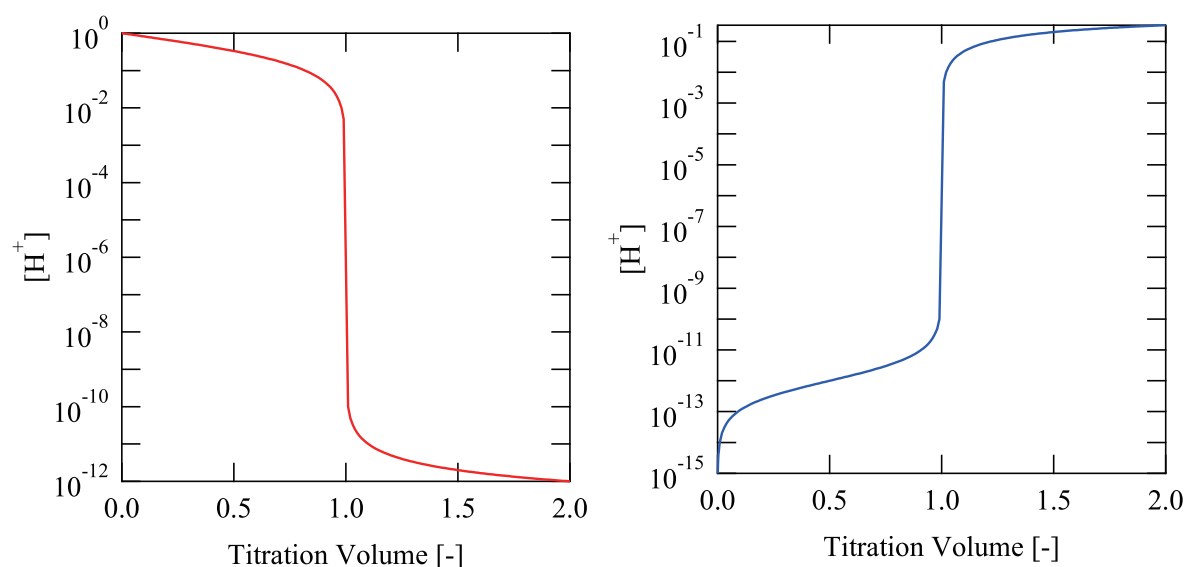


Fig. A.2. aIL の (左) 酸溶液を塩基溶液で滴定した場合 (右) 塩基溶液を酸溶液で滴定した場合の  $\log [H^+]$

また、 $K_a$  が滴定濃度に比べて十分小さいとき、酸過剰溶液の場合は Section A.2 と同様に、

$$[H^+] \sim \Delta C \quad (A.41)$$

塩基過剰の場合は、

$$[H^+] = \frac{K_a C_H}{-\Delta C} \quad (A.42)$$

と近似できる。Section A.2 と同様に、今回の実験条件では  $K_a$  が小さく、中和点近傍においても近似が十分適用できるため、フィッティングには eq. A.41、A.42 を用いている。

### A.3.1 酸溶液を塩基溶液で滴定した場合のグランプロット

酸過剰領域のグランプロットから考える。Section A.2.1 と同様に、eq. A.41 を eq. A.14 に代入し、

$$E = E'_0 + g \log \frac{V_0[HTFSA]_0 - V_t[BtNH_2]_0}{V_0 + V_t} \quad (A.43)$$

eq. A.15 と同様の式変形を行い、

$$(V_0 + V_t)10^{E/g} = 10^{E'_0/g}(V_0[HTFSA]_0 - V_t[BtNH_2]_0) \quad (A.44)$$



測定された電位より、eq. A.44 の左辺を計算して  $V_t$  に対してプロットすると直線となり、最小二乗法により求めた直線の傾き  $a$  と切片  $b$  から  $E'_0$  および  $[\text{BtNH}_2]$  が決定される。

$$E'_0 = g \log \frac{b}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.45})$$

$$[\text{BtNH}_2]_0 = -\frac{aV_0[\text{HTFSA}]_0}{b} \quad (\text{A.46})$$

塩基過剰領域でのグランプロットは、式 A.14 と A.42 より、

$$E = E'_0 + g \log \frac{K_a V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_t[\text{BtNH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.47})$$

$$= E'_0 + g \log K_a + g \log \frac{V_0[\text{HTFSA}]_0}{V_t[\text{BtNH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.48})$$

従って、

$$V_0[\text{HTFSA}]_0 10^{-E/g} = (V_t[\text{BtNH}_2]_0 - V_0[\text{HTFSA}]_0) 10^{-(\log K_a + E'_0/g)} \quad (\text{A.49})$$

酸過剰領域と同様に、eq. A.49 の左辺を計算して  $V_t$  に対してプロットすると直線となり、最小二乗法により求めた直線の傾き  $a'$  と切片  $b'$  から  $\log K_a + E'_0/g$  および  $[\text{BtNH}_2]_0$  が決定される。

$$\log K_a + E'_0/g = -\log \frac{-b'}{V_0[\text{HTFSA}]_0} \quad (\text{A.50})$$

$$[\text{BtNH}_2]_0 = -\frac{a'V_0[\text{HTFSA}]_0}{b'} \quad (\text{A.51})$$

従って、eq. A.45 より、

$$\text{p}K_a = -\log K_a = \log \frac{-b'}{V_0[\text{HTFSA}]_0} + \log \frac{b}{V_0[\text{HTFSA}]_0} = \log \frac{-b'b}{(V_0[\text{HTFSA}]_0)^2} \quad (\text{A.52})$$

### A.3.2 塩基溶液を酸溶液で滴定した場合のグランプロット

Section A.3.1 において、 $V_0$  と  $V_t$  を入れ替えればよく、酸過剰領域でのグランプロットは、

$$(V_0 + V_t) 10^{E/g} = 10^{E'_0/g} (V_t[\text{HTFSA}]_0 - V_0[\text{BtNH}_2]_0) \quad (\text{A.53})$$

$V_t$  に対して左辺をプロットした傾き  $a$  と切片  $b$  から、

$$E'_0 = g \log \frac{-b}{V_0[\text{BtNH}_2]_0} \quad (\text{A.54})$$

$$[\text{BtNH}_2]_0 = -\frac{aV_0[\text{BtNH}_2]_0}{b} \quad (\text{A.55})$$

一方で、塩基過剰領域でのグランプロットは、

$$V_t[\text{HTFSA}]_0 10^{-E/g} = (V_0[\text{BtNH}_2]_0 - V_t[\text{HTFSA}]_0) 10^{-(\log K_a + E'_0/g)} \quad (\text{A.56})$$

となり、計算する左辺が Section A.3.1 とは異なることに注意する必要がある。 $V_t$  に対して左辺をプロットした傾き  $a'$  と切片  $b'$  から、

$$\log K_s + E'_0/g = -\log \frac{b'}{V_0[\text{BtNH}_2]_0} \quad (\text{A.57})$$

$$[\text{HTFSA}]_0 = -\frac{a'V_0[\text{BtNH}_2]_0}{b'} \quad (\text{A.58})$$

従って、eq. A.54 より、

$$\text{p}K_s = -\log K_s = \log \frac{-b'b}{(V_0[\text{BtNH}_2]_0)^2} \quad (\text{A.59})$$

## 参考文献

- [1] 大野弘幸. イオン液体の開発と展望. シーエムシー出版, 2008.
- [2] イオン液体研究会. イオン液体の科学 新世代液体への挑戦. 丸善, 2012.
- [3] Paul Walden. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci.*, p. 1800, 1914.
- [4] John S. Wilkes and Michael J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 965–967, 1992.
- [5] Yves Chauvin and Lothar Mussmann and Helene Olivier. A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis : Hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, pp. 2698–2700, 1995.
- [6] Pierre Bonhôte, Ana-Paula Dias, Nicholas Papageorgiou, Kuppuswamy Kalyanasundaram, and Michael Gratzel. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, pp. 1168–1178, 1996.
- [7] 平山直紀. 「イオン液体」という物質群—歴史と定義—. 日本イオン交換学会誌, Vol. 22, p. 33, 2011.
- [8] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Pulsed-gradient spin-echo <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F nmr ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 105, No. 20, pp. 4603–4610, 2001.
- [9] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. Abu Bin Hasan Susan, and M. Watanabe. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 42, pp. 16593–16600, 2004.
- [10] M. J. Earle and K. R. Seddon. Ionic liquids. green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 72, No. 7, 2000.

- 
- [11] JP Hallett and T Welton. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews*, Vol. 111, No. 5, pp. 3508–3576, 2011.
- [12] M. Halder, L. Sanders Headley, P. Mukherjee, X. Song, and J. W. Petrich. Experimental and theoretical investigations of solvation dynamics of ionic fluids: Appropriateness of dielectric theory and the role of dc conductivity. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 110, No. 28, pp. 8623–8626, 2006. Times Cited: 47.
- [13] H. Weingartner, A. Knocks, W. Schrader, and U. Kaatz. Dielectric spectroscopy of the room temperature molten salt ethylammonium nitrate. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 105, No. 38, pp. 8646–8650, 2001. Times Cited: 75.
- [14] H. Shobukawa, H. Tokuda, S. Tabata, and M. Watanabe. Preparation and transport properties of novel lithium ionic liquids. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 2-3, pp. 305–309, 2004. Times Cited: 30 SI 1st International Conference on Polymer Batteries and Fuel Cells (PBFC-1) JUN 01-06, 2003 Jeju Isl, SOUTH KOREA.
- [15] H. Shobukawa, H. Tokuda, M. A. H. Susan, and M. Watanabe. Ion transport properties of lithium ionic liquids and their ion gels. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 19, pp. 3872–3877, 2005. Times Cited: 56 9th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-9) AUG 22-27, 2004 Mragowo, POLAND.
- [16] S. Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, and M. Watanabe. Non-humidified intermediate temperature fuel cells using protic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 28, pp. 9764–9773, 2010. ISI Document Delivery No.: 628AQ Times Cited: 42 Cited Reference Count: 71 Lee, Seung-Yul Ogawa, Atsushi Kanno, Michihiro Nakamoto, Hirofumi Yasuda, Tomohiro Watanabe, Masayoshi NEDO of Japan; MEXT of Japan AMER CHEMICAL SOC.
- [17] H. Matsuoka, H. Nakamoto, Mabh Susan, and M. Watanabe. Bronsted acid-base and -polybase complexes as electrolytes for fuel cells under non-humidifying conditions. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 19, pp. 4015–4021, 2005. Times Cited: 31 9th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-9) AUG 22-27, 2004 Mragowo, POLAND.
- [18] A. B. H. Susan, M. Y. Yoo, H. Nakamoto, and M. Watanabe. A novel bronsted acid-base system as anhydrous proton conductors for fuel cell electrolytes. *Chemistry Letters*, Vol. 32, No. 9, pp. 836–837, 2003. ISI Document Delivery No.: 722ZB Times Cited: 5 Cited Reference Count: 12 Susan, ABH Yoo, MY Nakamoto, H Watanabe, M CHEMICAL SOC JAPAN.
- [19] P. Wasserscheid and W. Keim. Ionic liquids - new "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 39, No. 21, pp. 3772–3789, 2000.

- [20] C. M. Gordon. New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis a-General*, Vol. 222, No. 1-2, pp. 101–117, 2001.
- [21] Y. Chauvin, L. Mussmann, and H. Olivier. A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: Hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie-International Edition*, Vol. 34, No. 23-24, pp. 2698–2700, 1995.
- [22] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers. Dissolution of cellulose with ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 124, No. 18, pp. 4974–4975, 2002.
- [23] M. Abe, Y. Fukaya, and H. Ohno. Fast and facile dissolution of cellulose with tetrabutylphosphonium hydroxide containing 40 wt % *Chemical Communications*, Vol. 48, No. 12, pp. 1808–1810, 2012.
- [24] P. Cserjesi, N. Nemestothy, A. Vass, Z. Csanadi, and K. Belafi-Bako. Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids. *Desalination*, Vol. 245, No. 1-3, pp. 743–747, 2009.
- [25] X. H. Li, G. C. Schatz, and D. J. Nesbitt. Anion effects in the scattering of CO<sub>2</sub> from the room-temperature ionic liquids [bmim][bf<sub>4</sub>] and [bmim][tf<sub>2</sub>n]: Insights from quantum mechanics/molecular mechanics trajectories. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 116, No. 11, pp. 3587–3602, 2012.
- [26] N. M. Yunus, M. I. A. Mutalib, Z. Man, M. A. Bustam, and T. Murugesan. Solubility of CO<sub>2</sub> in pyridinium based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 189, pp. 94–100, 2012.
- [27] Takeshi Ueki and Masayoshi Watanabe. Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities. *Macromolecules*, Vol. 41, No. 11, pp. 3739–3749, 2008.
- [28] H. Ohno, M. Yoshizawa, and W. Ogihara. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 2-3, pp. 255–261, 2004.
- [29] H. Tokuda, S. I. Tabata, M. Susan, K. Hayamizu, and M. Watanabe. Design of polymer electrolytes based on a lithium salt of a weakly coordinating anion to realize high ionic conductivity with fast charge-transfer reaction. *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 32, pp. 11995–12002, 2004.
- [30] S. Imaizumi, H. Kokubo, and M. Watanabe. Polymer actuators using ion-gel electrolytes prepared by self-assembly of ABA-triblock copolymers. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 1, pp. 401–409, 2012.
- [31] T. K. Carlisle, G. D. Nicodemus, D. L. Gin, and R. D. Noble. CO<sub>2</sub>/light gas separation

- performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content. *Journal of Membrane Science*, Vol. 397, pp. 24–37, 2012.
- [32] H. Z. Chen, P. Li, and T. S. Chung. Pvd/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing co<sub>2</sub> from hydrogen and flue gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 16, pp. 11796–11804, 2012.
- [33] P. Cserjesi, N. Nemestothy, A. Vass, Z. Csanadi, and K. Belafi-Bako. Study on gas separation by supported liquid membranes applying novel ionic liquids. *Desalination*, Vol. 245, No. 1-3, pp. 743–747, 2009.
- [34] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, and J. F. Brennecke. Green processing using ionic liquids and co<sub>2</sub>. *Nature*, Vol. 399, pp. 28–29, 1999.
- [35] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn. Why is co<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 126, No. 16, pp. 5300–5308, 2004.
- [36] M. S. Manic, A. J. Queimada, E. A. Macedo, and V. Najdanovic-Visak. High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride. *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 65, pp. 1–10, 2012.
- [37] M. Besnard, M. I. Cabaco, F. V. Chavez, N. Pinaud, P. J. Sebastiao, J. A. P. Coutinho, J. Mascetti, and Y. Danten. Co<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. 2. nmr investigation of chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 116, pp. 4890–4901, 1999.
- [38] H. Z. Chen, P. Li, and T. S. Chung. Pvd/ionic liquid polymer blends with superior separation performance for removing co<sub>2</sub> from hydrogen and flue gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 16, pp. 11796–11804, 2012.
- [39] T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, and U. I. Chung. Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers. *Macromolecules*, Vol. 41, No. 14, pp. 5379–5384, 2008.
- [40] T. Matsunaga, H. Asai, Y. Akagi, T. Sakai, U. Chung, and M. Shibayama. Sans studies on tetra-peg gel under uniaxial deformation. *Macromolecules*, Vol. 44, No. 5, pp. 1203–1210, 2011.
- [41] T. Matsunaga, T. Sakai, Y. Akagi, U. I. Chung, and M. Shibayama. Sans and sls studies on tetra-arm peg gels in as-prepared and swollen states. *Macromolecules*, Vol. 42, No. 16, pp. 6245–6252, 2009.
- [42] K. Fujii, H. Asai, T. Ueki, T. Sakai, S. Imaizumi, U. Chung, M. Watanabe, and

- M. Shibayama. High-performance ion gel with tetra-peg network. *Soft Matter*, Vol. 8, No. 6, pp. 1756–1759, 2012.
- [43] H. Asai, K. Fujii, T. Ueki, T. Sakai, U. I. Chung, M. Watanabe, Y. S. Han, T. H. Kim, and M. Shibayama. Structural analysis of high performance ion-gel comprising tetra-peg network. *Macromolecules*, Vol. 45, No. 9, pp. 3902–3909, 2012.
- [44] Manami Kurakazu, Takuya Katashima, Masashi Chijiishi, Kengo Nishi, Yuki Akagi, Takuro Matsunaga, Mitsuhiro Shibayama, Ung il Chung, and Takamasa Sakai. Evaluation of gelation kinetics of tetra-peg gel. *Macromolecules*, Vol. 43, pp. 3935–3940, 2010.
- [45] Ryo Kanzaki, Kuniaki Uchida, Shota Hara, Yasuhiro Umebayashi, Shin ichi Ishiguro, and Satoshi Nomura. Acid-base property of ethylammonium nitrate ionic liquid directly obtained using ion-selective field effect transistor electrode. *Chemistry Letters*, Vol. 36, pp. 684–685, 2007.
- [46] D. R. Miller and C. W. Macosko. New derivation of post gel properties of network polymers. *Macromolecules*, Vol. 9, pp. 206–211, 1976.
- [47] Y. Akagi, T. Matsunaga, M. Shibayama, U. Chung, and T. Sakai. Evaluation of topological defects in tetra-peg gels. *Macromolecules*, Vol. 43, No. 1, pp. 488–493, 2010.
- [48] Gunnar Gran. Determination of the equivalence point in potentiometric titration .2. *Analyst*, Vol. 77, pp. 661–671, 1952.

# 謝辞

本論文を作成するにあたり、以下の方々に大変お世話になりました。

柴山充弘教授、藤井健太助教、浅井誠研究員、中尾俊夫研究員、安保真理子事務補佐員、西田理彦さん、和泉篤士さん、浅井華子さん、草野巧巳さん、廣井卓思さん、細野裕貴さん。

学会等でアドバイスをしてくださった皆様。

本研究をまとめるに当たり、柴山充弘教授には、素晴らしい研究環境と、たくさんの助言を頂きました。また、普段の発表会やゼミにおいての助言を通して、研究・発表に対する姿勢やテクニック等を学ばせて頂きました。心から感謝申し上げます。

藤井健太助教には、日々のディスカッションを通して、大きな研究の方針から実際に即した細かな注意点まで、たくさんのことを教えていただき、研究への取り組み方を学ばせて頂きました。また、プレゼンテーションや要旨についても細かく直していただき、研究者として、研究内容を周りに伝えることの重要性を教えていただきました。深く感謝を申し上げます。

東京大学大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻酒井崇匡助教には、Tetra-PEGサンプル提供をしていただき、サンプル提供だけでなく、ゲルの作成方法や引っ張り試験について教えていただきました。厚く御礼を申し上げます。

柴山研究室博士過程3年の浅井華子さんには、イオンゲルやイオン液体の合成について教えていただきました。また、博士課程2年の西健吾さん、博士課程1年の草野巧巳さんには先輩として研究や日常生活の面倒を見ていただきました。二年間、一緒に研究を行った柴山研究室の皆様に、この場を借りて御礼を申し上げます。

この二年間の研究は皆様の支えなしでは成り立たなかったものであり、研究にかかわってくださった皆様に、心から感謝を申し上げます。



## 学会発表

1. 第2回イオン液体討論会 (キャンパスプラザ京都 2011.12.16-17) 「Tetra-PEG 網目を用いた高強度イオンゲルの構造解析」 (ポスター発表)
2. 第23回 高分子ゲル研究討論会 (東京大学 山上会館 2012.1.11-12) 「イオン液体中における Tetra-PEG ゲル化反応とその物性評価」 (ポスター発表)
3. 第61回高分子年次会 (パシフィコ横浜 2012.5.29-31) 「Tetra-PEG イオンゲルのゲル化反応とその物性評価」 (ポスター発表)
4. 第61回高分子討論会 (名古屋工業大学 2012.9.19-21) 「イオン液体中の Tetra-PEG ゲル化反応制御」 (ポスター発表)
5. ゲルワークショップ イン 名古屋 (KKR ホテル名古屋 2012.9.21-22) 「イオン液体中の Tetra-PEG ゲル化反応制御」 (ポスター発表)
6. gel sympo 2012 (Tsukuba International Congress Center 2012.10.9-12) “Gelation Control of Tetra-PEG gel in Ionic Liquid” (ポスター発表)
7. 第11回関東ソフトマター研究会 (東京大学柏キャンパス 物性研究所 2012.10.20) 「イオン液体中での Tetra-PEG ゲル化反応における酸塩基反応」 (ポスター発表)
8. 第3回イオン液体討論会 (沖縄県男女共同参画センター 「ているる」 2012.12.7-8) 「イオン液体中 Tetra-PEG ゲル化反応の反応速度論的解析」 (ポスター発表)