

(様式 11)

平成 26 年 2 月 20 日

学 位 論 文 審 査 要 旨 (課程博士)

東京農工大学大学院工学府長 殿

審査委員	主査	大野 弘幸	印
	副査	養王田 正文	印
	副査	池袋 一典	印
	副査	中村 暢文	印
	副査	太田 善浩	印
	副査		印

学位申請者	生命工学専攻 平成 23 年度入学 学籍番号 11831205
	氏 名 田口 怜美
申請学位	博 士 (工学)
論文題目	Design and evaluation of nano-segregated ionic liquid/zwitterion mixtures Zwitterion/イオン液体混合系のナノレベルの相分離状態の設計と その評価
論文審査要旨 (2000 字程度)	
<p>本学位論文は、zwitterion を用いて親和性の大きく異なる二種のイオン液体をマクロスケールでの相分離やイオン交換を防ぎながらナノレベルで混合させる方法を提案した一連の研究をまとめたものである。イオン液体の機能化の一つとして、複数種のイオン液体を混合する方法が挙げられる。しかし、性質の大きく異なるイオン液体を単純に混ぜ合わせただけでは、マクロスケールでの相分離やイオン交換が起こる。そこで、イオン液体のカチオンとアニオンが共有結合で結ばれた zwitterion 構造に注目し、疎水性イオンと親水性イオンを共有結合で結んだ系に展開させた。この zwitterion を用いて異種のイオン液体をナノレベルで相分離させ、それぞれの機能や物性を保ったまま二種類のイオン液体をマクロスケールで均一な溶液にすることに成功した。本学位論文は 5 章から構成されている。</p> <p>第一章「イオン液体混合系の相状態」では、これまでに報告されているイオン液体の基礎物性や応用展開についてまとめた。特に、イオン液体混合系についての知見を整理した。これらの知見をもとに、現在のイオン液体混合系の問題点を示すと共に、本研究の意義、位置づけおよび目的を述べた。</p> <p>第二章「Zwitterion を用いた親水性イオン液体と疎水性イオン液体の親和性の改善」では、通常ではイオン構造が大きく異なりマクロスケールで相分離してしまう親水性イオン液体と疎水性イオン液体を混ぜ合わせるために、片方のイオン液体を zwitterion としてからイオン液</p>	

体と混ぜ合わせる方法を提案した。ホスホニウム型 zwitterion(**A**)/イミダゾリウム型アミノ酸イオン液体(**B**)複合体(**B** のモル分率 0.75)はサーモトロピックゲルとして得られた。ゲル化挙動について検討を行った結果、**A** の粒子が **B** 中で安定に分散していることが明らかとなった。これは、疎水性相互作用を介した **A** の長鎖アルキル基の集合と、**A** の親水性部位と **B** が親和性を示すという二つの相反する相互作用によるものである。さらに、イオン伝導度測定から得られた活性化エネルギーが単体の **B** のものと同等であったことから、**A** を加えてゲル化した後も **B** の運動性は変化していないことが示された。さらに **B** のモル分率を増加させ 0.83 にすると、**A/B** 複合体は均一な液体となった。このことから、親和性の大きく異なる場合でも混合するイオン液体の一つを zwitterion とすることで、マクロスケールで均一に混合できることを示した。

第三章「ナノ相分離型イオン液体混合系の作製」では、ナノレベルで二種のイオン液体を相分離させた Nano-biphasic イオン液体混合系を作製することを目指し、ナノ相分離型イオン液体混合系の作製を行った。親水性部位を有する疎水性イオン液体と親水性イオン液体を混合し、親水部位と疎水部位をナノレベルに相分離させることを試みた。親水性部位を有する疎水性イオン液体はホスホニウム型 zwitterion と lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (**LiTf₂N**)を組み合わせることによって作製した。イオン構造と相分離挙動との相関を検討した結果、親水性部位としてスルホン酸アニオンを有するホスホニウム型イオン液体(**C**)と複数のヒドロキシル基を有するアンモニウム型イオン液体(**D**)を混合した場合に、親水部と疎水部がナノ相分離することにより液晶性を示すことを見出した。**D** の混合比を増加させるに従って、ミセルキュービック構造からカラムナー構造へと変化したことから、得られた液晶構造は疎水性部位が親水性部位を取り囲んだ構造であることが分かった。

第四章「ナノ相分離型イオン液体混合系の評価」では、第三章で作製したナノ相分離ドメインの物性(極性・粘性)の評価を行った。ナノ相分離ドメインの物性を調べるためには、各ドメインにプローブ分子が選択的に溶解する必要がある。そこで、疎水性ホスホニウム型イオン液体(**E**)と親水性イオン液体(**D**)のマクロスケールでの相分離を利用して、プローブ分子の探索を行った。その結果、蛍光色素である 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (**DPH**)が疎水性イオン液体相に、sulforhodamine B (**SRB**)が親水性イオン液体相に選択的に溶解することが見出され、これらの色素のナノ相分離型イオン液体混合系中での蛍光異方性測定から、ナノドメインの粘性評価を行った。次いで、3,4'-dihexyl-2,2'-bithiophene (**BTP**)が疎水性イオン液体相に、naphthol yellow S (**NYS**)が親水性イオン液体相に選択的に溶解し、良好なソルバトクロミズムを示すことが見出された。ナノ相分離型イオン液体混合系中のこれらの色素の吸収スペクトル測定を行った結果、**BTP** の長波長側の最大吸収波長($\lambda_2(\text{BTP})$)は、**E** 単体の値と一致した。一方、 $\lambda_2(\text{NYS})$ の値は、**D** 単体の値とほぼ一致した。これらのことから、**BTP** は疎水性ドメインに、**NYS** は親水性ドメインに選択的に溶解し、ドメイン選択的な極性を評価できることを明らかとした。その結果、それぞれのドメインは混合前のイオン液体と同等の極性を有していることが分かった。以上の検討から、ナノ相分離後もそれぞれのイオン液体の物性が保たれていることが示され、混合する前の機能や物性を保ったまま二種類のイオン液体をマクロスケールで均一な溶液にすることに成功した。

第五章「総括と将来展望」では得られた成果を要約し、その意義を述べた。さらに、本研究で提案したナノ相分離型イオン液体混合系の今後の可能性について議論した。

以上本論文では、zwitterion を用いたイオン液体混合系の作製法を提案しており、学術的新規性も高く、工学的な意義も高いものと認められた。