

外部刺激に応じて相溶/相分離挙動を示す イオン液体/水混合系

Ionic Liquid/water mixtures showing miscible/immiscible phase changes induced by outer stimuli

東京農工大学 学長 **大野 弘幸**

Hiroyuki Ohno Ph.D (President)

Tokyo University of Agriculture and Technology



キーワード

相転移、親疎水バランス、動的変化

01 | 水はイオン液体科学の敵か?

イオン液体が知られるようになると同時にこれらの物理化学研究が盛んになり、この興味深い材料の本質を追求する動きが世界中で起こった。特に構成イオン構造がイオン液体の物理化学的な特性にどのように影響するのかが大きな課題であった。そのためには解析するイオン液体の純度を上げる必要があった。当時の様々なイオン液体の物性を解析した多くの論文を比較してみると、同一構造のイオン液体であっても報告されたそれらの物性は同一ではなかった。それはイオン液体の純度が一定ではなかったためであり、未反応物質、有機溶媒、さらには環境中から混入した水分などが影響しているとされた。英国クイーンズ大学のSeddon教授は「元素分析やイオンクロマトグラフィーのデータが記載されていない論文で議論されているイオン液体の物性値は信用できない。」と、精製の重要性を繰り返し説いていた。

イオン液体本来の物理化学的な性質を明らかにするためには、どうしても純度の高い試料を作り分析する必要があった。換言すると、夾雑物の存在は少量でもイオン液体の物性に大きな影響を及ぼすのであった。ということは、イオン液体にわざわざ分子性液体を意図的に添加すれば、系の物性を大きく変えることができるということになる。従って、イオン液体の機能設計や物性制御にはイオン液体を構成するイオンの構造を変化させる方法が正攻法であるが、図1¹⁾に模式的に示すように、イオン液体に水のような分子性液体を添加する方法が有力であるという認識が高まってきた。特に添加量を変えることにより、物性のfine tuning も可能になるという長所も有する。これは、イオン構造を変えて物性を段階的に変えるという方法論よりも優れた方法論であると考えられる。

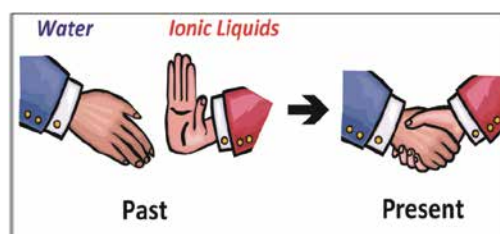


図1 これまでのイオン液体科学と今日のイオン液体科学の水に対する認識と対応(模式)¹⁾。混入する水は純粋なイオン液体の物性解析には厄介な敵であったが、イオン液体の機能設計には少量の添加で物性を大きく変えることのできる有力な添加剤である。

02 | 冷却すると相溶する?

イオン液体はイオンだけで構成されているため、水と良く混ざると思われている。しかし、水との親和性は構成イオン種によって大きく影響を受ける。たとえばビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(Tf₂N) アニオンなどフッ素を含むイオンから構成される一連のイオン液体は水にあまり溶解しない。一方、クロリドアニオンや酢酸アニオン、硝酸アニオンなどを持つ塩は水と混和しやすい。このように、イオン液体は水と相溶するものと相溶せずに相分離するものに分けることができる。特に水と相分離するイオン液体は物質分離操作や不均一反応相の設計などに有用である。しかし、これらふたつの状態を可逆的にとる系ができれば、さらなる応用展開が期待できる。

我々はこれまでに数百種類を超えるイオン液体を合成し、物性を解析してきた。それらの中の重要なテーマの一つにアミノ酸イオン液体²⁾がある。その研究を遂行している間に、当時博士後期課程の学生であった福元君が興味深い結果を見出した。それはアミノ酸を疎水性アニオンにしてイオン液体を形成させたものの中で、ある種のイオン液体を水と混合して冷却すると相分離していたものが相溶したというものであった。これまで有機物と水を混合したものが、昇温すると相分離し、冷却すると相溶するという例は知られていた。下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature (LCST))型の相転移は通常の「加熱して溶解する系」とは逆の傾向であり、興味深い現

象である。実例を図2に示すが、わずか3 °Cの変化でこのように大きな相変化を示す例は無い。tetrabutylphosphonium trifluoromethanesulfonylleucinate(IL1) と水を混合すると、25 °Cでは相分離しているが、攪拌しながら温度を徐々に下げると、次第にイオン液体相への水の溶解度が上昇し、22 °Cで完全に混和した均一溶液となった³⁾。均一になったこの溶液を再び25 °Cに加熱すると、白濁が生じた。これを25 °Cで10分間静置すると二相分離状態に戻った。このダイナミックな相転移挙動は何回でも繰り返し可能であり、相溶・相分離を繰り返しても相転移温度は変化しなかった。またこの系は3 °Cというわずかな温度差で相溶性を大きく変化させられる点も特筆すべき特徴である³⁾。

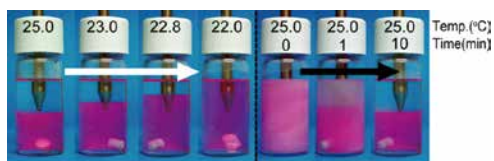


図2 tetrabutylphosphonium trifluoromethanesulfonylleucinate(IL1)を着色し、水と25 °Cで混合すると相分離するが、22 °Cに冷却すると完全に相溶する。この変化は温度のみに依存しており、可逆的に起こすことができる。

多くのイオン液体を精査することにより、このような可逆的な相分離挙動を示すイオン液体/水混合系をいくつか見出すことができた。親水性のイオン液体ではこのようなことは起こらないが、疎水性のイオン液体の中にいくつか例を見出すことができた。それでは、このような相転移を示すイオン液体の設計は可能であろうか?さらには積極的に相分離挙動を制御することは可能なのであろうか?

03 | LCST型相転移の制御

水と混合し、温度をわずかに変えるだけで相溶/相分離状態を可逆的に変化させることのできるイオン液体を見出すことができたが、この現象を応用する上でその転移温度の制御は重要である。図3にtetrabutylphosphonium benzenesulfonate derivativesを水と混合した時の水分量と転移温度の関係を示す。図中各プロットより高温側では相分離状態であるが、各プロットよりも下側では均一に混合した状態となる。水との混合比を変えると完全相溶するための温度も変わってくるのが分かるが、ポイントはアニオンのベンゼン環にメチル基を導入すると水と相分離する相転移温度が低下することである。即ち、構成イオンをより疎水性にすると水との相分離温度が低下するのである⁴⁾。この傾向はカチオンの疎水性を変えた時でも観測される。同一のアルキル鎖を有するオニウムカチオンであっても中心元素が窒素のアンモニウムカチオンとリンのホスホニウムカチオンを比較すると、後者の方の転移温度が低かった。これもホスホニウムカチオンの方が疎水性が高いことに対応している。即ち、構成イオン両者の疎水性を高めると水と混合後の相転移温度をより低下させることができる⁴⁾。

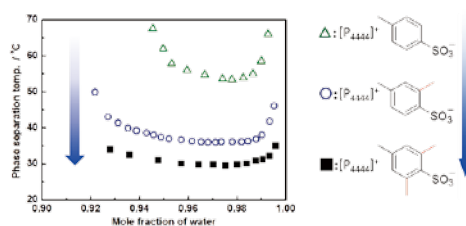


図3 アニオンの疎水性を変えたことに伴うイオン液体/水混合系の相転移温度のシフト

より低い相転移温度を与えるイオン液体の方がより疎水性であることが明らかになったので、種々のイオン液体を合成し、それらを水と等量混合し、相転移温度を決定した。親疎水性の異なる多種のイオン液体を合成し、水と混合して各種温度で相状態を解析するという単調で根拠を必要とする実験を河野雄樹君がやり遂げてくれた。その結果をもとに構成イオンを並べてみると図4のような相関が得られた。この結果から定性的にはあるが、カチオンとアニオンそれぞれの疎水性を比較できるようになった。それと共に疎水性のイオン液体と親水性のイオン液体のグループの間に、水と混合後にLCST挙動を示すイオン液体が存在することが分かった。こうしてどのようなイオンを組み合わせれば、水と混合後にLCST型の相転移を示すようなイオン液体が得られるのかという指針が見えるようになってきた。

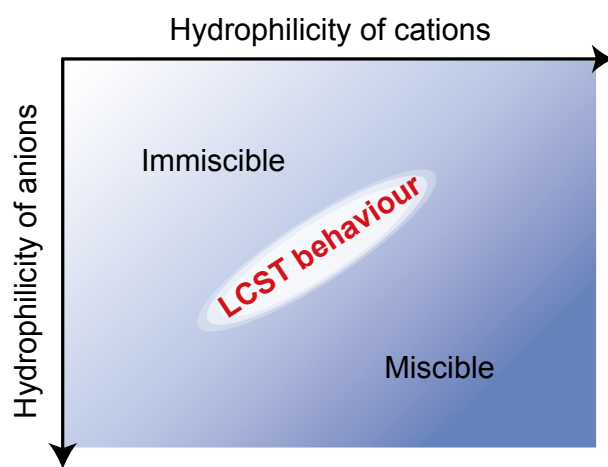


図4 構成イオンの親疎水性と得られるイオン液体を等量の水と混合した時の相状態の関係

04 | イオン液体の親疎水性評価

イオン液体の疎水性を高めれば、水と混合後の相転移温度を下げることを紹介したが、イオン液体の疎水性を的確に示す物理化学的な尺度は無い。そこで、河野君は疎水性イオン液体に十分な水を加え、相分離状態が安定した後にイオン液体相の飽和含水率をKarl-Fischer滴定法を用いて決定した。平衡状態になった飽和含水量から1イオンペアあたりに存在する平均水分子数を決定し、これを疎水性の尺度として考えた。図4のすべてのイオンの組み合わせの中で、親水性のイ

オン液体以外のもの水分子数を比較すると、LCST挙動を示すイオン液体の平均水分子数は7以上であり、降温に伴い増大することが分かった。水と常に相分離する疎水性イオン液体に含まれる水分子数は6以下であり、測定したすべての温度で6以下を保っていた⁴⁾。このようにLCST型の相転移を示すイオン液体は飽和含水量が1イオンペアあたり常に7水分子以上であることが明らかになった。この数値を上手く使えば、LCST型の相転移を示すイオン液体の探索につながるだけでなく、イオン液体の疎水性を定量的に議論できるようになるかもしれない。尚、この1イオンペアあたり7分子の水という数値はイオン液体/水混合系の様々な現象の閾値にも関係しており、ある種の magic number である⁵⁾。

05 | 水溶性タンパク質の分離

この可逆的な相転移を様々な分野に応用することを視野に入れた場合には、イオン液体と組み合わせる液体は水であることが望ましい。また、常温・常圧で簡単に操作できることも消費エネルギーの節約につながり、重要である。今回紹介するイオン液体は大気圧下かつ室温付近のわずかな温度変化で水との相溶・相分離を制御できるため、今までにない省エネルギー型の分離・抽出溶媒系として極めて有望である。

当時研究室のポスドクであった藤田恭子さんは各種イオン液体/水混合系に代表的なヘムタンパク質であるシトクロムcを加え、安定に溶解できる系を探索していた。これを見ていた河野君がLCST型の相転移挙動を示すイオン液体/水混合系にシトクロムcを導入し、温度変化に伴う相転移を引き起こし、溶解性の変化を追跡してみた。シトクロムcを水溶液とし、tetrabutylphosphonium trifluoromethanesulfonyl-leucinate (IL1)の上相に25℃で加え、静置した後20℃に冷却したところ、均一相となった(図5、中央)。この溶液を再び25℃に戻したところすべてのシトクロムcがイオン液体相に移動した。当時、この結果は予想に反したものであり、全く説明がつかなかった。即ち、水溶液がタンパク質の最適な溶媒であるという不文律のようなものが新しい発想を遮っていた。さらに、この初期の相分離状態を25℃で保持していても水相からイオン液体相へのシトクロムcの相間移動は起こらないことから、単なる平衡論でも議論できなかつた。

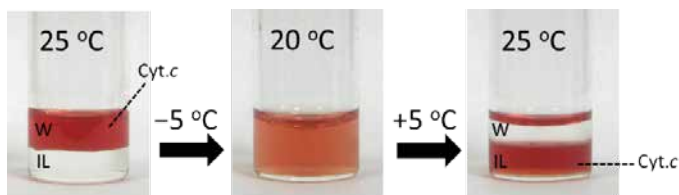


図5 イオン液体の上相にシトクロムc(Cyt.c)を溶解させた水溶液を25℃で加え、20℃に冷やして均一相にし、再び25℃に昇温させると、シトクロムcはイオン液体相に移動した。

ではなぜ、シトクロムcは水を嫌ってわざわざイオン液体相に移動したのであろうか?タンパク質が水相よりもイオン液体相を好むという現象は当時の我々には生化学的に理解できなかった。コリニウムリン酸二水素塩など特定のイオン液体に少

量の水を添加したものはタンパク質の良好な溶媒となることは既に藤田さんが報告している⁶⁾が、特定のイオンの組み合わせに限られるため、この系とは異なる現象である。イオン液体相には一般の生化学的な研究で用いられている緩衝水溶液とは比較にならないほど高濃度の塩が含まれているため、緩衝溶液の塩濃度を高めてゆく議論の延長には、解は見いだせない。そこでこれらの2相の成分を解析してみたところ、相分離後のイオン液体相に含まれるイオンの濃度が溶解に大きく寄与していることが強く示唆された。イオン液体濃度が異なる水溶液を用意し、その中にシトクロムcがどの程度溶解するのかを決定した⁷⁾。その結果、図6に示すように、イオン液体濃度が0.1 mol/Kg程度まではイオン液体を加えた水溶液はシトクロムcを良く溶解したが、それを超えると溶解性は急激に低下し、0.2 mol/Kg前後ではほぼ溶解しなくなってしまった。いわゆるsalting out が起こっていることが明確になった。興味深いのはさらにイオン液体濃度を高めると、シトクロムcの溶解度は再び上昇し(salting in)、0.5 mol/Kgを超えるとシトクロムcの良い溶媒として挙動することが明らかになった。一度相溶させたイオン液体/水混合液中のイオン液体の濃度はグラフ中のMで示す0.8 mol/Kg程度であるためシトクロムcは良く溶解していることが分かる。これを再び25℃にすると図6中の右側のような相分離状態となるが、この時の水相中のイオン液体の濃度は0.2 mol/Kgであり、ちょうどsalting outの状態であった。すなわち、シトクロムcはこの塩濃度の水溶液には溶けにくいことを示している。一方、温度変化により均一相にさせた後に相分離させたイオン液体相は水が含まれており、イオン液体濃度としては2.0 mol/Kg程度であることが水分測定から計算された。図6中のILと書かれた矢印の濃度に相当するが、ここではsalting inが再び起こっており、このイオン液体相にはシトクロムcは溶解できることになる。すなわち、再び相分離したこの系では、水相ではsalting outが起こり、イオン液体相ではsalting inが起こるため、シトクロムcは水相を嫌い、イオン液体相に移動したことが分かった。

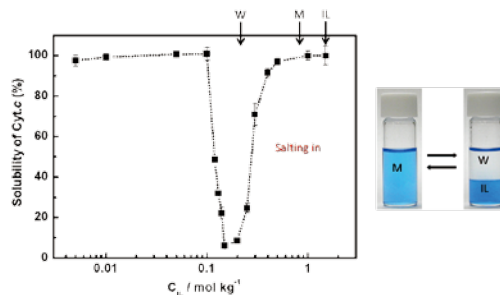


図6 イオン液体濃度の異なる水溶液中でのシトクロムcの溶解度⁷⁾
M:均一混合状態、W:相分離後の水相、IL:相分離後のイオン液体相

このsalting outするイオン液体濃度はタンパク質によって異なっていた。たとえばペルオキシダーゼなどは、salting outするイオン液体濃度がさらに高濃度側に存在している。換言すると、このLCST型の相転移現象を使うことにより、水溶性タンパク質を瞬時に分離させることができる。たとえば、シトクロムcとブルー銅タンパク質であるアズリンを混合して水に溶解させ、それをイオン液体(ここではtetrabutylphosphonium trimethylbenzenesulfonate (IL2)を使用)の上相に35℃で加えた。これまでの実験と同様に30℃に冷却し、再度35℃に

すると、図7に示すように、アズリンは水溶液中に残り、シトクロムcはイオン液体相に移動した⁷⁾。このように水溶性のタンパク質の溶解性に及ぼす塩濃度の違いを巧みに使えば、LCST型の相転移挙動を使ってわずかな時間で水溶性タンパク質を分離できる。イオン液体相に溶解しているタンパク質を水相に戻すことも可能なので、これまで煩雑な作業が必要であった水溶性タンパク質の分離法としても興味深い。

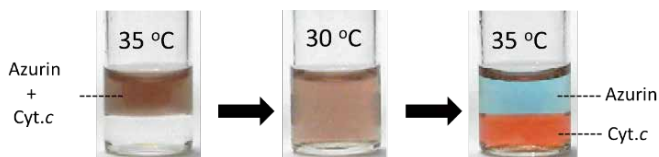


図7 アズリンとシトクロムcの混合物はLCST型挙動で素早く分離できる⁷⁾。

ここで使用したイオン液体(IL2)は水と混合すると30 °Cと35 °Cの間でLCST型の相転移を示す。生体分子を扱う場合、生理温度で取り扱うのが望ましいので、このイオン液体を利用した。すでに図3で説明したように、イオン種を適切に選択することにより、所望の温度で相転移する系を設計することは容易である。なお、温度を変えずに相転移を制御することも可能である。例えば、二酸化炭素バブルと窒素ガスバブルを交互に行うことにより、相状態を制御できることが河野らにより報告されている⁹⁾。この場合、酸や塩基を加えずに系のpHを変化させ、それに対応して相状態が変化するところがポイントである。酸や塩基の添加でも同様な相転移を引き起こすことができるが、添加を繰り返すうちに中和に伴う塩濃度が高くなり、相転移挙動に大きく影響してしまう。

06 | ケミカルポンプ

LCST型の相転移を示すイオン液体は、高分子化しても同様の相転移を示すものと期待された。そこで早速重合性のイオン液体を作成し、評価してみた。たとえば、tetrabutylphosphonium styrenesulfonate (IL3) はモノマーの状態でも水と混合するとLCST型の相転移を示し、これをラジカル重合して得られる高分子電解質(PIL3)も水中でLCST型の相転移を示す。PIL3 が10%となるように水に溶解させ、温度を変化させると57 °Cを超えると系が急速に濁り、相分離する(図8黒線)⁹⁾。59 °Cでは透過度は1%となり、わずかな温度変化で大きく透過度が変化する様子が見える。これはほぼ可逆的で、冷却すると再び水に溶解するようになる(図8黒点線)。では、この転移温度を自在に動かすことは可能であろうか? 上述のように、図3で説明したように、イオン液体の疎水性を上げれば、転移温度は低下する傾向がある。そこで、ポリマー中のtetrabutylphosphoniumカチオン([P₄₄₄₄]⁺)の4本のアルキル鎖の一本だけを少し長くしたtributylhexylphosphoniumカチオン ([P₄₄₄₆]⁺)を共存させた。具体的にはIL3とtributylhexylphosphonium styrenesulfonate (IL4)を共重合することにより得られるポリマーを使用した。これらのモノマー組成を変えることにより疎水性を連続的に変えることができる。たとえばIL3:IL4が7:3の共重合体では図8中、青線で示す

ように、IL3のホモポリマーと比較して転移温度を20 °C低下させることができる。この場合でもヒステリシスはほぼ認められず、シャープな温度応答を示す。

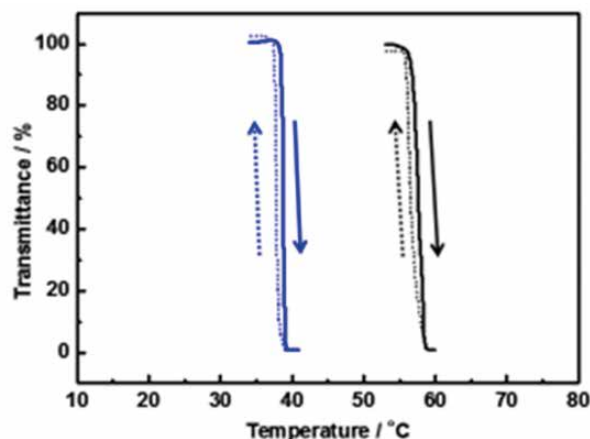


図8 高分子化したイオン液体の水中での分散状態の制御⁹⁾。黒線:PIL3、青線:IL3とIL4の共重合体、実線は加熱時、点線は冷却時の応答。

では、このような水中でLCST型の相転移に伴って溶解度が変わるポリマーを分子内あるいは分子間架橋してゲルにすると、どのような機能が発現するのであろうか? イオン液体ポリマーをゲルにするのは容易である。ポリマーを適切な2(or 3)官能性架橋剤でゲル化させたり、重合性架橋剤や複数のビニル基を持つモノマーと一緒に重合反応させたりすることにより、イオン液体ポリマーゲルを得ることができる。しかし、LCST型の相転移に伴って水和状態が変化するようにするには、相当な試行錯誤が必要であった。架橋剤量が少ないと、得られるゲルの力学強度に問題が残る。しかし、架橋剤量を多くすると、ガチガチのゲルとなり、温度応答を示さなくなる。河野君と出口由希さんは架橋剤のみならずイオン液体構造も含め様々な候補を検討し、図9に示すようなポリマーを提案してきた。これも微妙な疎水性の制御を行った結果提案された構造であるが、カチオンのアルキル鎖の一つの炭素数を8と6にしたものを組み合わせると共重合した¹⁰⁾。予想通りx値の増大、すなわち、共重合体がより疎水性になると、相転移温度が低下した。この予備実験の後、架橋剤量を適切に設定してゲルを作成した(x=0.4)。このゲルは期待した通り25 °Cで水を吸い、50 °Cで水を吐き出した(図10)。しかし、温度変化を繰り返すと、ゲルに亀裂が入り、最後にはゲルが破壊されてしまった。ゲルの強度とLCST型の温度応答性の維持がtrade off の関係になっているため、ゲル形成における諸条件の微調整が重要となってくる。

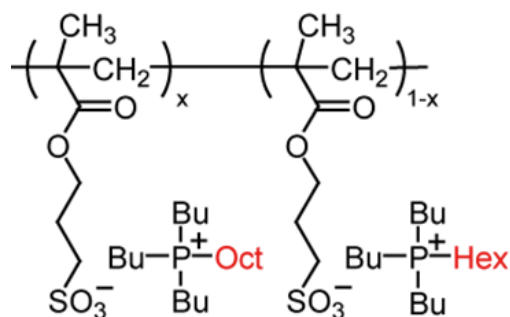


図9 poly(((P₄₄₄₈)[MC₃S])_x-co-((P₄₄₄₆)[MC₃S])_{1-x})の構造¹⁰⁾

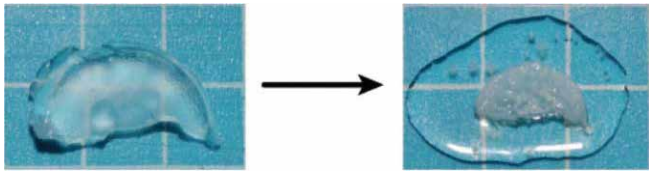


図10 LCST型の相転移を示す高分子化イオン液体をゲル化したもの¹⁰⁾。25℃(図中左側)では吸水状態であるが、これを50℃(図中右側)にすると水を吐き出し、収縮した。

そこで、出口さんたちはさらにポリマー構造を工夫した。最終候補に残ったゲル¹¹⁾で温度応答性を追跡すると、図11に示すように繰り返し水を吸脱着するゲルであることを明らかにした。しかも、図10に示したイオン液体ゲルよりも吸脱着できる水の量を10倍ほど多くすることにも成功した。このようなゲルには、水を吸い上げ地上で温められると水を放出するポンプのような役割が期待される。

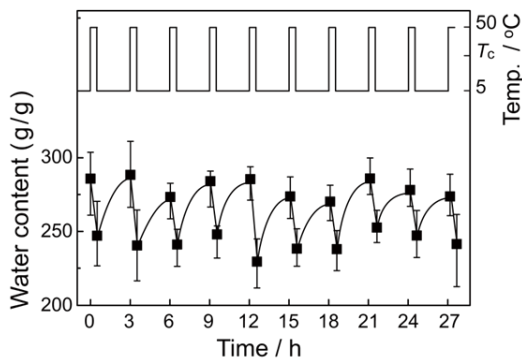


図11 架橋剤などを改善し、繰り返し応答を可能にしたイオン液体ゲルによる水の吸脱着挙動¹¹⁾。

07 | 海水から水だけを汲み上げられるか?

水中から水を吸い上げることができるゲルが手に入れば、海水から水だけを汲み上げることにチャレンジすることは当然であろう。そこで、上述のイオン液体ゲルを海水に浸し、水の吸脱着を試してみたが、全く水を吸わなかった。これにはいくつかの原因が考えられた。たとえば、海水には当然ながら塩が含まれている。そこにイオン液体ゲルを浸すと、イオン交換が起こる危険性がある。すなわち、図9のようなポリマーでは、対カチオンがフリーなので大量に存在している Na^+ と交換する可能性がある。疎水性のカチオンが親水性の Na^+ になってしまうと、LCST型の相転移は示さなくなってしまう。そこで、博士後期課程学生の岡藤君は図12に示すような対アニオンに Cl^- を持つ疎水性のカチオンでイオン液体モノマーを作成した¹²⁾。これを重合してイオン液体ポリマーとすれば、海水に入れた時にフリーなアニオンの交換が起こるとしても、同じ Cl^- イオンなのでゲルの物性はほとんど変わらないことになる。

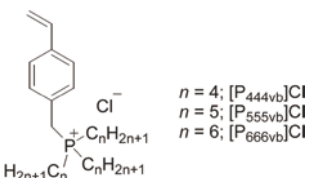


図12 Cl^- イオンを対アニオンとし、LCST型の相転移を示すイオン液体モノマー¹²⁾

まずは、架橋していないイオン液体ポリマーを図12の $n=5$ のモノマーから作り、塩濃度の異なる水溶液中でLCST型の相転移を解析した。 NaCl 濃度が75 mmol/Lの水溶液中では図13の■で示すような透過度変化を示した。これはこれまで観測してきた挙動と同じで、昇温に伴い脱水和が起こり、ポリマーの溶解度が低下し、溶液が濁ることを示している。ここで NaCl 濃度を150 mmol/Lにしたところ、図13の●で示すように、相転移温度が12℃ほど低下した¹²⁾。これは添加塩による高分子電解質のsalting out現象として理解できる。さらに NaCl 濃度を増大させると相転移温度は益々低下していった。

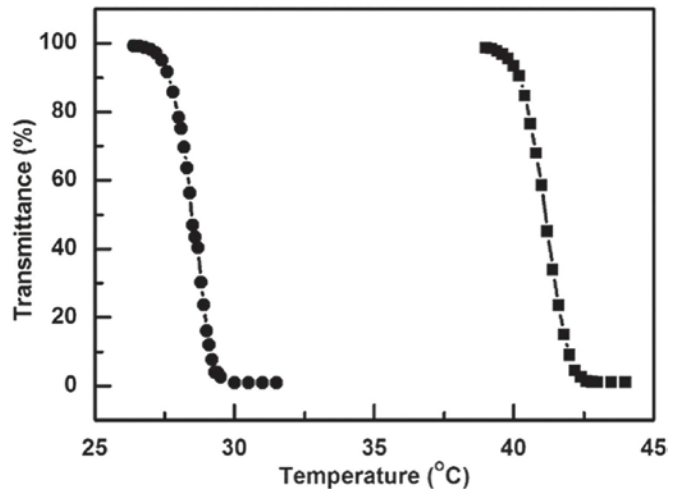


図13 対アニオンを Cl^- とし、疎水性の強いカチオンモノマーと組み合わせて作成したイオン液体を高分子化し、塩水溶液中に溶かした後の相転移挙動¹²⁾。
■: $[\text{NaCl}] = 75 \text{ mmol/L}$, ●: $[\text{NaCl}] = 150 \text{ mmol/L}$

当初作成したゲルが全く水を吸わなかった他の原因に、塩濃度の影響がある。海水の塩濃度は約600 mmol/Lなので、海水中でLCST型の相転移を室温付近で示すようなイオン液体ゲルの設計にはイオン液体の親水性を高める必要がある。さらに、この600 mmol/Lという高イオン濃度の海水から水を汲み上げるためにはイオン液体ゲル中のイオン密度を600 mmol/L以上にしないといけない。そのためにはイオン液体の式量(分子に対する分子量に相当する値)をかなり小さくする必要がある。しかし、一方LCST型の挙動を発現させるためにはある程度の大きさのイオンが必要であり、当然式量もある程度大きな値になってしまう。

アニオンが Cl^- でなくてはならないなど、様々な制限の下でカチオンを探し、式量と膨潤度を考慮していくつかのイオン液体ゲルを候補とし、実際に作って人工海水中で評価してみたが、この600 mmol/Lという高イオン濃度は乗り越えられない壁であった。従って、海水から水だけを汲み上げるケミカルポンプをイオン液体で作るという当初の夢は断念した。しかし、戦略をゲルから高分子膜などに変えることにより、水の分離や取り出しは可能になるものと期待される。

08 | 今後の展望

水をイオン液体に積極的に添加して、イオン液体本来の機能を一段と拡大させる研究の中で、動的に相状態が変化する混合系についていくつかの実例を挙げて機能化させる方法論を紹介した。この系はまだ未知の展開が待っているであろうし、これまでの成果の連続線上にない新規な現象につながる可能性もある。また、我々は細胞膜の表面は水和イオン液体である¹³⁾という解釈を提案しており、生体適合性材料の機能設計にも展開してゆく計画である。このように、水とイオン液体の混合系は面白い展開が期待できる。また、本稿で液体だけではなくポリマーやゲルなどにして機能展開を図ることも紹介したので、分子集合体や固体界面など多くの系での機能化¹⁴⁾⁻¹⁷⁾につながると期待される。今後多くの研究成果が発表されるのが楽しみである。

参考文献

- 1) Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Commun.* **48**, 7119-7130 (2012).
- 2) H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.* **40**(11), 1122-1129 (2007).
- 3) K. Fukumoto, H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**(11), 1852-1855 (2007).
- 4) Y. Kohno, H. Arai, S. Saita, H. Ohno, *Aust. J. Chem.* **64**(12), 1560-1567 (2011).
- 5) H. Ohno, K. Fujita, Y. Kohno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14454-14460 (2015).
- 6) K. Fujita, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Namkamura, H. Ohno, *Biomacromolecules* **8**(7), 2080-2086 (2007).
- 7) Y. Kohno, N. Nakamura, H. Ohno, *Aust. J. Chem.* **65**(11), 1548-1553 (2012).
- 8) Y. Kohno, H. Arai, H. Ohno, *Chem. Commun.* **47**, 4772-4774 (2011).
- 9) Y. Kohno, S. Saita, Y. Men, J. Yuan, H. Ohno, *Polym. Chem.* **6**, 2163-2178 (2015).
- 10) Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Aust. J. Chem.* **67**(11), 1666-1670 (2014).
- 11) Y. Deguchi, Y. Kohno, H. Ohno, *Chem. Comm.* **51**, 9287-9290 (2015).
- 12) A. Okafuji, Y. Kohno, H. Ohno, *Macromol. Rapid Commun.* **37**(14), 1130-1134 (2016).
- 13) 大野弘幸, 膜 **42**, 110-114 (2017).
- 14) 大野弘幸 監修, イオン液体II (シーエムシー出版, 東京, 2006).
- 15) 大野弘幸 監修, イオン液体III (シーエムシー出版, 東京, 2010).
- 16) *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd Edition, H. Ohno Ed., (Wiley Interscience, New York, 2011).
- 17) 大野弘幸, 機能材料 **36**(3), 3-10 (2016).