

電解質系深共融溶媒の溶液化学

神崎 亮

鹿児島大学大学院理工学研究科（理学系）

〒890-0065 鹿児島市郡元 1-21-35

要旨

近年見出された、新しいカテゴリの溶媒として、深共融溶媒（DES）が注目されている。本研究では、電解質を含む DES（電解質系 DES）中におけるイオンの反応性を明らかにするため、電解質系 DES のモデル化合物として塩化コリン（ChCl）とエチレングリコール（EG）をモル比 1:3 で混合した系（ChCl+3EG）を用いて、①塩化物イオンの活量係数および②自己解離反応について、電気化学的手法を用いて調べた。塩化物イオンの活量係数測定からは、ChCl+3EG 中において ChCl は完全電離していることが示された。このことは先行する液体構造に関する研究と整合するものであり、また非水溶媒中に高濃度のイオンが含まれるという点で、DES の特異性を示すものである。自己解離定数からは、ChCl+3EG の酸塩基反応媒体としての役割は主に EG が担っており、プロトンキャリアの Brønsted 酸性が水溶液中よりも強いことが示唆された。モデル化合物を用いることにより、DES の溶液化学の解明の第一歩を踏み出すことができた。

1 緒元

2 種類（以上）の化合物を混合すると凝固点降下が起こるが、この効果が大きい組み合わせでは、室温で固体の 2 成分が混合により液化する場合がある。このような物質群は深共融（共晶）溶媒（Deep Eutectic Solvent, DES）と呼ばれ、新しいカテゴリの液体として注目されている。DES は、(1)用途に応じた官能基や機能性分子を導入することで機能性液体を設計しやすいことや、(2)比較的一般的で安価な化合物を組み合わせ可能であることに加え、特に(3)電解質を含む DES（電解質系 DES）は濃厚な電解質を含む非水溶媒という点で、これまでに無い性質の液体として、広い範囲の産業分野において応用の期待が持たれている。

共融そのものは普遍的な現象であるが、深共融溶媒の研究が広まったのは、2003 年に Abbott らによって Reline（リライン）と名付けられた、ChCl:U=1:2（ChCl:塩化コリン, U:尿素）からなる混合物が ChCl や U に比べて極めて低い融点を持つことが報告されてからである。これまでの有機溶媒の代替溶媒のみならず、機能性溶媒として高選択性の抽出溶媒や環境適合性の高い二酸化炭素吸収液体といった物質探索がなされている。低共融点・低粘度の組み合わせの探索や、分子構造から相図や共晶点の予測といった基礎研究分野も進展している。一方、化学反応場としての「溶媒」としての作用についてはほとんど明らかになっていない。DES は新しいカテゴリの液体であり、これまでの知見が蓄積されていないため、化学反応にどのように関与するのか、水や有機溶媒と言った従来溶媒と比べるとほとんど何も分かっていないのが現状である。特に電解質系 DES の場合、イオンそのものが溶媒として振る舞うなど、従来溶媒とは比較になら

ないほど複雑な系であり、これまでの溶液化学を単に拡張するだけでは予測できない。そこで本研究では、DES が溶媒としての作用を確立するため、DES 中における化学反応の反応を従来溶媒と比較し、DES の溶液化学を確立することを目的とした。

2 実験

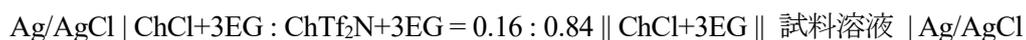
2.1 DES の合成

本研究では、塩化コリン (ChCl) とエチレングリコール (EG) を ChCl:EG=1:3 のモル比で混合した DES を主に用いた。以後、「ChCl+3EG」と表記する。これは、Ethaline (エタリン, ChCl:EG = 1:2) と呼ばれる DES をベースとして、EG のモル比を高めることで粘度を低くしたもので、このことによって精細な電気化学的測定を可能としている。EG は室温で液体なので、狭義の DES とは呼べないかもしれないし、また、Ethaline の共融点が凝固点降下から予測されるよりも低いか (すなわち Ethaline が「深」共融溶媒と呼べるか) については議論²⁾がある。しかしながら、強電解質である ChCl と有機化合物からなる液体という点で、DES のモデルとなり得るであろうことから、本研究では主にこの組み合わせを用いた。合成は、ChCl と EG を混合して 40 °C に加熱し、均一になった状態で 1 晩攪拌したのち、凍結乾燥機で乾燥して DES を得た。水分率は Karl Fischer 法により決定し、2,000 ppm 程度であった。なお滴定後に測定した水分率は 3,000 ppm から 4,000 ppm まで増加した。

Ethaline ベースの DES に加え、コリンビス (トリフルオロメタンスルホニル) アミド (ChTf₂N) と EG による DES (ChTf₂N:EG = 1:3, 以後 ChTf₂N+3EG) および Reline ベースの DES (ChCl:U = 1:3, 以後 ChCl+3U) も同様に調整した。

2.2 塩化物イオン活量測定

ChCl+3EG 中における ChCl の電離平衡を調べるため、銀-塩化銀電極により塩化物イオンの活量を測定した。参照電極には 2 重液絡型の銀-塩化銀電極を用いた。用いた電池式を以下に示す。



二重線は G4 ガラスフィルターによる液絡を示す。Ag/AgCl の浸っている溶液 (ChCl+3EG : ChTf₂N+3EG = 0.16:0.84) は、塩化物イオンの質量モル濃度 $m_{\text{Cl}} = 1 \text{ mol/kg}$ (このとき溶媒の質量は Cl⁻以外の化学種 Ch⁺, Tf₂N⁻, EG の総和である) となる条件である。測定は 25 °C, 窒素ガス雰囲気下で行った。試料溶液は、ChCl+3EG : ChTf₂N+3EG = $x : (1-x)$ 混合溶媒を用いた。任意の x において常温で液体であった。このことによって、Ch⁺ : X⁻ : EG = 1 : 1 : 3 (X⁻は陰イオン) に保ったまま、陰イオン X⁻中のモル分率が任意の x となるような、すなわち Cl⁻ : Tf₂N⁻ = $x : (1-x)$ となるような液体を得ることができる。

2.3 水素イオン活量測定

ChCl+3EG の酸塩基特性を調べるため、白金黒電極により水素イオンの活量を測定した。参照電極は 2.2 と同じである。25 °C, 水素ガス雰囲気下で測定した。



中和滴定では、トリフルオロメタンスルホン酸 (TfOH) によって酸性に調整した ChCl+3EG を、

ジアザビシクロウンデカエン (DBU) によって塩基性に調整した ChCl+3EG で滴定した。

3 結果と考察

3.1 ChCl+3GE 中における塩化物イオン活量

Fig. 1(a)は、ChCl+3GE 中における Ag/AgCl 電極電位を、横軸は陰イオン中の Cl⁻ のモル分率 x に対して示したものである。垂直の破線は参照電極の Ag/AgCl 電極が浸っている内部液の組成を示している。100 mV 程度から急激に減少し、破線においてほぼ 0 mV となり、さらに低下している。中空の記号で示した点は、電位の安定に極端に時間がかかったことを示している。電極電位 E は以下のネルンスト応答が予想される。

$$E = E_0 + 0.059 \log a_{\text{Cl}} = E_0 + 0.059 \log \gamma_{\text{Cl}} + 0.059 \log m_{\text{Cl}}$$

ここで E_0 はセルの式量電位、 γ_{Cl} は塩化物イオンの活量係数である。そこで、Fig. 1(b)では、 E を横軸 $-\log m_{\text{Cl}}$ に対してプロットしている。図に示す通り、ほぼ直線が得られた。破線は線形回帰直線を示しており、傾きは 64.8 mV であった。線形回帰直線の傾きが、 $RT(\ln 10)/F = 59.16 \text{ mV}$ と近い値 (+9.5 %) であることから、Ag/AgCl 電極がネルンスト応答しており、しかも広い m_{Cl} の範囲で γ_{Cl} が一定に保たれていることを示す。最も希薄な条件は $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ であり、無限希釈とは言えないものの、Debye-Hückel を考慮できる程度に十分に希薄な領域である。このことに加え、電極電位がほぼ理想的にネルンスト応答していたことから考えると、全領域で $\gamma_{\text{Cl}} = 1$ と仮定できると言えるだろう。さらに、中空の点においても、実験点が散乱しているものの、希薄溶液の延長に集中している。これらの条件下では、おそらく高い塩化物イオン活量により、 $[\text{AgCl}_2]$ のような錯イオン生成が予想されるが、概ね、Ag/AgCl 電極電位のネルンスト応答を支持していると考えられる。エタリン (ChCl+3EG) は $-\log m_{\text{Cl}} = -0.54$ に相当し、このときの Ag/AgCl 電極電位を傾き 59.16 mV として外挿した値 (Fig. 1(b)中では破線で示している) は、 $m_{\text{Cl}} = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ 中よりも 58 mV 低い値であった。

広い m_{Cl} の範囲で $\gamma_{\text{Cl}} = 1$ が保たれていたことから、Cl⁻ は完全解離し、溶媒和状態が一定に保たれていたことを示す。DES は液体構造の観点から MD シミュレーションや分光学的手法による研究³⁾が進展しており、最新の研究⁴⁾によると、エタリン中の Ch⁺-Cl⁻イオン対生成は弱く、EG との強い水素結合や溶媒効果により、緩やかで動的なもの

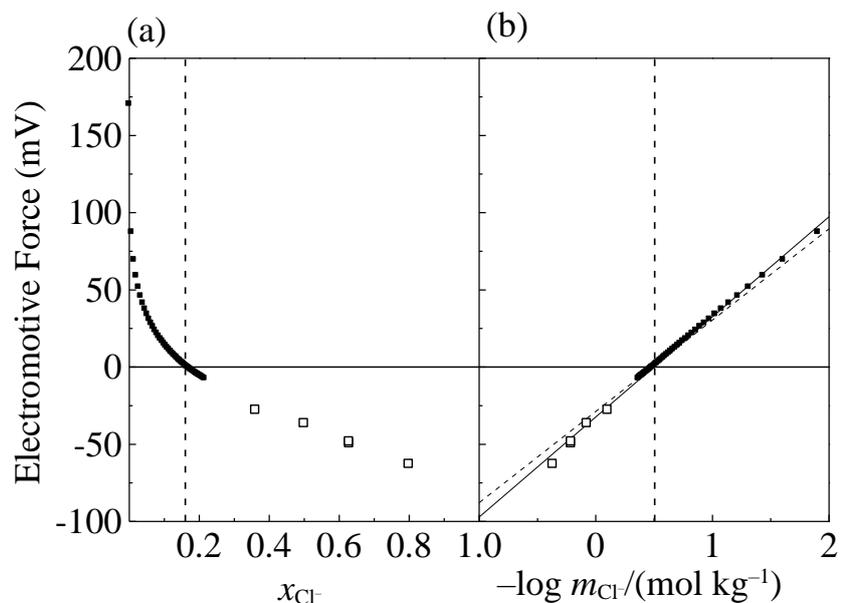


Fig. 1 Electromotive force of Ag/AgCl electrode in ChCl+3EG depending on Cl⁻ mole fraction in anions.

として存在していると結論付けられている。本研究は、このことを熱力学的情報から補佐するものである。

3.2 ChCl+3EG の酸塩基性

DES の酸塩基性についても、早くから興味⁵⁾が持たれてきた。しかしながら、酸塩基性の定量評価は実験上の制約もあるため、信頼し得る情報は従来溶媒であっても必ずしも網羅的には蓄積されていない。我々はプロトン性イオン液体に関して、その酸塩基性を他の溶媒（例えば水や他のイオン液体）と定量比較し、構成成分との相間を明らかにしてきた。ここでは、その DES への拡張を試みた。

自己解離平衡は、溶媒が Brønsted 酸性 (H^+ 放出能力) と Brønsted 塩基性 (H^+ 受容能力) を併せ持つ場合にのみ起こり、溶媒が酸塩基反応媒体として作用するための基本的な反応に基づく。溶媒化学種を SolH と表すと、自己解離反応は以下の式で表される。



$$K_{AP} = [\text{SolH}_2^+][\text{Sol}^-]$$

K_{AP} は自己解離定数と呼ばれ、溶媒の酸塩基性と関係する最も主要な物性の 1 つである。特に塩基性溶液中では酸塩基反応の主役は Brønsted 塩基性の実体である Sol⁻ が担うこととなり、その濃度(または活量)と pH を関係付けているのが K_{AP} である。そこでまず酸塩基滴定により ChCl+3EG の K_{AP} を決定した。Fig. 2(a) に滴定曲線を、Fig. 2(b) に Gran プロット⁶⁾ と呼ばれる、滴定体積 v に対する $f(v) = (V_0 + v) \times 10^{\pm E/59.16}$ のプロットを示している (V_0 は検液の初期体積)。 $f(v)$ vs. v が直線になっていることから、白金黒電極が正常にネルンスト応答していること、および TfOH および DBU が完全解離して、それぞれ強酸および強塩基として作用していることが示された。Fig. 2(b) の 2 つの直線の y 切片 β および β' から $K_{AP} = -(C_0 V_0)^2 / (\beta \beta')$ によって自己解離定数を決定することができる (C_0 は検液の初期式量濃度)。得られた値は $pK_{AP} = 16.52$ ($pK_{AP} = -\log K_{AP}$) であり、水溶液中の値 ($pK_w = 14$) よりも大きい値であった。この値は、EG の自己解離定数 $pK_{AP} = 15.60$ (30 °C における値⁷⁾) にある程度近い値であるため、ChCl+3EG 中における酸塩基反応は本質的に EG が担っていると考えられる。

すなわち、ChCl+3EG 中においてプロトンキャリアはプロトン化した EG ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}_2^+$)、Brønsted 塩基性の実体は脱プロトン化した EG ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}^-$) であることが示唆された。ただし ChCl+3EG の pK_{AP} の値は、EG の pK_{AP} よりも明確に大きい。したがって、ChCl+3EG 中において ChCl と共存することによ

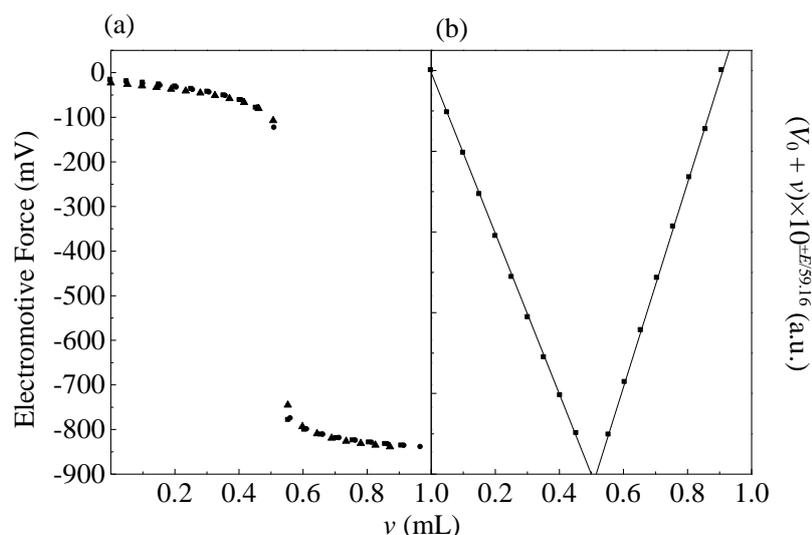


Fig. 2 Neutralization titration curve of TfOH with DBU in ChCl+3EG

って EG のイオン化が抑制されていることを示している。ChCl は ChCl+3EG 中において完全解離すると結論付けられたことから、Debye-Hückel 理論に基づくと、イオン化はむしろ促進されると予想される。この矛盾は、ChCl+3EG が単純な自由イオンとして振る舞っているわけではないことを示唆している。原因の解明には、自己解離反応エントロピーのようなより根源的な情報を持つ熱力学量を調べる必要があるだろう。

加えて、プロトンキャリアの実質的な酸性度も ChCl+3EG の酸塩基性の指標として必要な情報である。Fig. 2(b)の Gran プロットから、電極の式量電位が 51.8 mV と得られた。3 mol/L KCl_{aq} 中の Ag/AgCl 電極の標準電極電位を 0.208 V とすると、ChCl+3EG 中における水素電極の標準電極電位は NHE（水溶液中における水素電極の標準電極電位）に対して +0.260 V 高いことを示している。これは、ChCl+3EG 中における水素イオンの活量係数が水溶液中よりも大きいことを示唆している。これは、ChCl+3EG 中におけるプロトンキャリア HO-CH₂-CH₂-OH₂⁺の Bronsted 酸性度が水溶液におけるそれ (H₃O⁺) よりも強いことに起因すると考えられる。液絡電位差を無視して考えると、活量係数の差（移行活量係数 γ_{tr} で表す）は $\log \gamma_{tr} = 4.4$ であると見積もられる。このことが実際に酸塩基反応のどの程度関与するのか、現在、調査を進めているところである。

4 結論

深共融溶媒のモデル化合物である ChCl+3EG について、これを溶媒とするイオンの反応についていくつか明らかにすることができた。ChCl は、ChCl+3EG 中において完全電離していることが示された。このことは、コリンおよび塩化物イオンが自由イオンとして存在していることを示しており、先行する液体構造の研究と整合性のあるものである。非水溶媒中でこれほど高濃度のイオンを含む系は、イオン液体を除いてこれまでになく、電解質系深共融溶媒の特異性を裏付ける。酸塩基反応媒体としての作用も明らかとなった。ChCl+3EG 中では、EG が主にその酸塩基特性を担っていると考えられるが、より定量的な調査は、今後進めていく必要がある。今後は、より一般的な塩化コリンと尿素を用いた系や、より実際の応用が期待されているリチウム塩による DES などに展開したい。

5 謝辞

本研究期間において、電解質系 DES の攻略の足掛かりを得ることができました。ご支援いただきました公益社団法人サンケイ科学振興財団に篤く感謝申し上げます。

6 参考文献

1. A. P. Abbott, et al., “Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures”, *Chem. Commun.* **2003**, 70; A. P. Abbott, et al., “Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 9142 (2004).
2. V. Agieienko and R. Buchner, “Is ethaline a deep eutectic solvent?”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 5265 (2022).
3. M. Atilhan and S. Aparicio, “Molecular dynamics simulations of mixed deep eutectic solvents and their interaction with nanomaterials”, *J. Mol. Liquids* **283**, 147 (2019); A. Triolo, et al., “Liquid structure of a

choline chloride-water natural deep eutectic solvent: A molecular dynamics characterization”, *J. Mol. Liquids* **331**, 115750 (2021); Y. Zhang, et al., “Liquid Structure and Transport Properties of the Deep Eutectic Solvent Ethaline”, *J. Phys. Chem. B* **124**, 5251 (2020), etc.

4. Keke Chai, et al., “Structure, Microheterogeneity, and Transport Properties of Ethaline Decoded by X-ray/Neutron Scattering and MD Simulation”, *J. Phys. Chem. B* **128**, 7445 (2024).

5. A. P. Abbott, “Brønsted acidity in deep eutectic solvents and ionic liquids”, *Faraday Discuss.* **206**, 365 (2018).

6. R. Kanzaki, et al., “Determination of autoprotolysis (autoionization) constant according to Gran’s procedure on potentiometric titrations”, *J. Mol. Liquids* **384**, 122180 (2023).

7. K. K. Kundu, et al., “Autoprotolysis Constants of Ethylene Glycol and Propylene Glycol and Dissociation Constants of Some Acids and Bases in the solvents at 30° C.”, *J. Chem. Eng. Data* **9**, 82 (1964).

Solution Chemistry of Electrolyte-Based Deep Eutectic Solvents

KANZAKI Ryo

Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University

1-21-35 Korimoto, Kagoshima 890-0065, Japan

Deep eutectic solvents (DESs), a novel class of liquids formed via significant freezing point depression of constituent compounds, have attracted attention as functional, customizable, and cost-effective solvents. In particular, DESs containing electrolytes (electrolyte-based DESs) are promising as nonaqueous, highly concentrated ionic media. However, their behavior as reaction solvents remains poorly understood. This study investigated the solution chemistry of a model system, choline chloride and ethylene glycol mixed in a 1:3 molar ratio (ChCl+3EG), using electrochemical techniques. Measurements of chloride ion activity revealed that ChCl is fully dissociated in ChCl+3EG, consistent with previous structural studies, supporting the presence of free ions even in a nonaqueous medium. Additionally, the self-dissociation constant of ChCl+3EG was determined via acid–base titration using triflic acid and DBU as titrants. The pK_{AP} value was 16.6, larger than that of water (14) and close to that of pure ethylene glycol (15.6), suggesting that EG is the primary acid-base active species in the mixture. Interestingly, ChCl appears to suppress the ionization of EG, indicating that this solvent system behaves differently from a simple mixture of freely dissociated ions. These findings demonstrate that electrolyte-based DESs possess unique solvent properties that cannot be extrapolated from conventional solvents or electrolytes. This work provides a thermodynamic basis for understanding ion behavior in DESs and represents a step forward in establishing the solution chemistry of this emerging class of solvents.