

イオン液体と水の混合溶媒中における溶質の溶媒和構造 Solvation structure of solutes in mixtures of ionic liquids and water

河野紋佳、菱田真史

東京理科大学理学研究科化学専攻

〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1 丁目 3

Ayaka KAWANO, Mafumi HISHIDA

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku, Tokyo 162-8601, Japan

1 はじめに

かさ高い官能基をもつイオン性化合物は、高い融点を持ち、室温でも液体状態を保つことがある。これをイオン液体と呼ぶ。イオン液体中で分子は様々な凝集構造を形成していることが知られており、その凝集構造に依存して、液体のマクロな性質が変わることが指摘されている。また、これらのイオン液体に水を混合した場合にも、ミクロな凝集構造が形成されることがある。とくに、水がミクロなクラスター構造を形成することなどが報告されている。

一方でイオン液体と水の混合溶液はタンパク質の保存溶液としての応用にも注目が集まっている。藤田らは、ある種のイオン液体に水をごく少量混合することで、タンパク質の活性を保ったまま長期間保存できるようになることを報告している。このような性質が発現するかどうかはイオン液体の種類に大きく依存しているが、その機構については十分わかっていなかった。水が何らかのミクロな凝集構造を形成し、それがタンパク質の安定性をもたらしている可能性が考えられる。

そこで本研究では、溶質をイオン液体と水の混合溶液に分散させた際の溶質周りの溶媒和層に着目し、水の量やイオン液体の種類によって溶媒和層の構造や組成がどのように変化するかを X 線小角散乱 (SAXS) を用いて観測した。

2 実験

イオン液体には、Choline dihydrogen phosphate ([ch][dhp])、1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([bmim][Cl])、choline bromide ([ch][Br])の三つを用いた。これまでの研究から、[ch][dhp]に 20%ほど水を添加すると高いタンパク質の保存性が発現することがわかっている。タンパク質は構造が複雑であるために、溶媒和構造の詳細な解析は難しい。そのため本研究では、タンパク質同様に親水性表面を持ち、サイズも同等のシリカ微粒子 (直径約 10 nm) を溶質に用いた。これを様々な濃度で水を添加したイオン液体に分散させ、SAXS を行うことで、シリカ微粒子周りの電子密度プロファイルを求めた。

3 結果および考察

図 1 に純水および[ch][dhp]/水混合溶液にシリカ微粒子を分散させたときの SAXS プロファイルを示す。[ch][dhp]/水混合溶液でも純水中と同様に球状のシリカ微粒子の形状因子による散乱が観察されており、凝集などは観測されなかった。これは他のイオン液体でも同様であった。

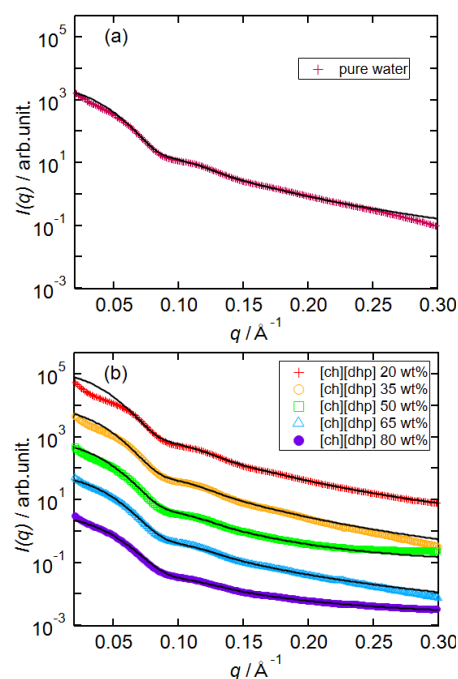


図 1 : (a)純水中および(b) [ch][dhp]/水混合溶液にシリカ微粒を分散させたときの SAXS プロファイル。混合溶液中の[ch][dhp]の割合を変えている。

そこで、微粒子周りに溶媒和層があると仮定し、球状のコアシェルモデルでフィッティングを行った。それを用いて電子密度分布を表したのが図 2 である。

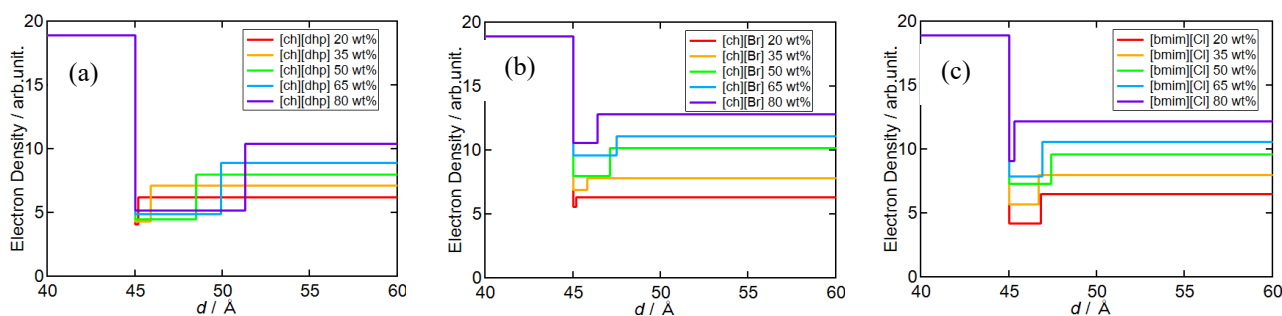


図 2：各種イオン液体/水混合溶液中のシリカ周りの電子密度分布。横軸は球状シリカ粒子の中心からの距離

いずれのイオン液体の場合も、約 45 Å までの電子密度が高い領域①、その外側の電子密度が低い領域②、さらに外側の電子密度が中間の領域③に分かれることがわかった。粒子の直径が 9~10 nm であるため、①はシリカ粒子であり、②が溶媒和層、③がバルク溶液だと考えられる。溶媒和層がバルクよりも電子密度が低いことから、溶媒和層は水が多い層であると考えられる。また溶媒和層の厚みは[ch][dhp]以外は 2.5 Å 程度以下と水分子一分子程度であったが、[ch][dhp]ではイオン液体の濃度が高くなるにつれて厚くなり、[ch][dhp]が 80 wt%の時には約 6 Å と、水三分子程度の厚みとなった。

またバルク相の電子密度と溶媒和層の電子密度の濃度依存性から、溶媒和層中の水の割合を求めると、[bmim][Cl]や[ch][Br]ではイオン液体の濃度増加と共に大きく水の割合は減少し、50%程度となったが、[ch][dhp]では 87%程度までしか下がらなかった。すなわち、[ch][dhp]/水の混合溶液中では、水の割合が非常に高く、厚い溶媒和層が溶質表面に存在することが明らかになった。

[ch][dhp]/水の混合溶液に対して分子動力学計算を行うと、溶質が存在していない場合であってもある程度水がミクロに凝集している様子が観察された。そのため、この水のクラスターが溶質表面に選択的に引き寄せられ、水リッチな溶媒和層を形成しているものと考えられた。

4 まとめ

タンパク質の活性を保存する能力は、[ch][dhp]にわずかに水を添加したものが最も大きく、[bmim][Cl]や[ch][Br]ではその効果が小さいことがわかっていく。今回明らかにした溶媒和層の構造から、[ch][dhp]を用いるとタンパク質の周りに水リッチで厚い溶媒和層が形成されることがわかったため、この水を選択的な溶媒和がタンパク質の保存に大きく関与する可能性が考えられる。

本研究は九州大の樋口祐次先生、および東京薬科大の藤田恭子先生との共同研究です。また、新学術領域研究「水圏機能材料」（課題番号 JP19H05717, JP19H05718 and JP22H04561）の支援を受けて行った研究です。

参考文献

[1] Ayaka Kawano, Yuji Higuchi, Kyoko Fujita and Mafumi Hishida, Water-rich solvation layer of solute in ionic liquid/water mixture depending on the molecular species, submitting.

成果

- 河野紋佳、菱田真史
シリカ微粒子をイオン液体と水の混合溶媒中に分散した際の溶媒和構造
第 14 回 CSJ 化学フェスタ 2024
タワーホール船堀 ポスター
- 河野紋佳、菱田真史
Solvation structure of silica particles in a binary mixture of ionic liquid and water
界面科学研究部門 2024 夏季シンポジウム
東京理科大学森戸記念館 口頭
- 河野紋佳、菱田真史
イオン液体と水の混合溶媒中で分散するシリカ微粒子の溶媒和構造
第 76 回コロイドおよび界面化学討論会
東北大学 ポスター

* hishida@rs.tus.ac.jp

謝辞

