

水の構造ゆらぎへのイオン液体カチオンの効果

森田 剛

千葉大学大学院理学研究院

液体の水は、小角散乱で観測されるメゾスコピック領域において、分子集合状態に不均一を生じている。これは、H-O-Hの結合角が 105° であり正四面体の 109.5° からずれているため水素結合にひずみが生じていることと、さらに重要な点として、水分子同士の水素結合がより分子分極を強め、協同的な水素結合を形成するためである。このため、部分的に水素結合が強まった部分と、逆に弱まった部分が混在し、他の分子性液体には見られない特異な構造ゆらぎを有している。分子分布の不均一性をゆらぎの波として考えた場合(図1)、水のゆらぎはその振幅と波長ともに一般的な分子性液体より増幅・長周期化された状態にある。

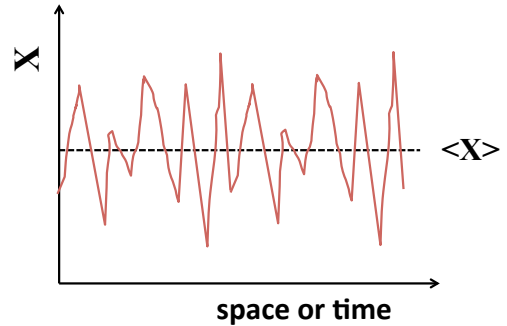


図1 事象 X (本ケースでは水の分子分布)のゆらぎの波

イオン液体は、カチオンとアニオンのみで構成されているにも関わらず 100°C 以下に融点を示し、蒸気圧が極めて低い、などの様々な興味深い特性を示す物質群である。イオン液体の構成カチオンは、典型的に疎水性と親水性を併せ持つ両親媒性を示す。元々イオンであるため理想的に水への親和性が高い一方で、イオン液体カチオンには疎水的な部分が含まれるため、特に、水の構造への疎水性物質の影響を研究する上で最適な溶質と考えられる。水中でのペプチドの構造安定性などに対しては、水に混合された溶質分子の集合状態の寄与に加え、水そのものの分子集合状態や水素結合網の変化も重要であると考えられ、イオン液体カチオンの大きな両親媒性により、水の構造が大きく変えられていると見られることから、イオン液体カチオンの水の構造ゆらぎへの影響は興味深い研究対象である。

測定濃度は、Mixing Scheme Iとよばれる溶質間の相互作用がなく、水が水素結合のパーコレーションを維持し、水の性質を保っている領域[1]に特別に設定した。これにより、溶質の混合による溶質間の凝集や濃度ゆらぎが観測されないため、溶質の添加による水の構造ゆらぎの変化のみが観測できる。neatな水は、その構造ゆらぎに起因して、小角部に向かってわずかに上昇する散乱プロファイルを示すが、顕著な両親媒性を示すtetrabutylammonium cation, $[\text{N}_{4,4,4,4}]^+ [2]$ やtetrabutylphosphonium cation, $[\text{P}_{4,4,4,4}]^+ [3]$ を添加したところ、大きく散乱強度が低下するとともに散乱プロファイルも小角部に向かいほぼ平坦か減少する一般的な分子性液体の小角散乱に類似するものとなった[4]。以上から、ゆらぎの振幅と波長ともに変化していると考えられる。比較として行った分子性液体(*t*-ブタノール)の水溶液では、Mixing Scheme Iの濃度領域でも文献[5]で報告されている散乱強度の上昇が確認され、水の構造変化をもたらす要素より溶質分子間の凝集構造が優位に生じていることがわかる。顕著な両親媒性を有するイオン液体構成カチオンは、注目する溶質の周囲に溶媒和する水そのものの構造変化が影響を与える現象の解明に対する貢献も考えられる。

参考文献

- [1] Y. Koga, *Solution Thermodynamics and Its Application to Aqueous Solutions: A Differential Approach*, Elsevier, 2017.
- [2] K. Yonenaga, T. Morita, K. Nishikawa, Y. Koga, *J. Mol. Liq.* 252 (2018) 58.
- [3] T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi, P. Westh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 22170.
- [4] T. Morita, K. Yonenaga, A. Nitta, S. Shibuta, K. Nishikawa, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 425.
- [5] K. Nishikawa, H. Hayashi, T. Iijima, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6559.