

イオン液体/水混合溶媒中で分散したシリカ微粒子の溶媒和構造測定

河野紋佳、菱田真史
東京理科大学 理学部

【背景】 イオン液体(IL)とはイオンのみから構成される低融点の化合物である。不揮発性や熱安定性、イオン電導性などの特徴を持ち、第三の溶媒としての有用性が期待されている¹。一方最近、一部の IL と水の二成分溶媒中でタンパク質の三次構造と活性が長期間保たれることが明らかにされた²。その機構はいまだ不明であるが、溶質であるタンパク質周りに水が選択的に溶媒和している可能性が指摘されている²。そこで我々は、IL/水混合溶媒中の溶質回りの溶媒和構造を調べるべく研究を行った。系を単純化するため、溶質は粒径約 10 nm のシリカ微粒子を使用した。

【方法】 IL はタンパク質安定化能の高いリン酸二水素コリン([ch][dhp])と、安定化能の低い1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド([bmim][Cl])を用いた。これらを 20、50、80 wt% となるように超純水と混合した。小角 X 線散乱 (KEK、PF、BL10C)、赤外分光法、示差走査熱量測定(DSC)によってシリカ微粒子周りの IL 水溶液の状態を調べた。

【結果と考察】 小角 X 線散乱プロファイルに対しコアシェルモデルを用いてフィッティングし(図1)、シリカ微粒子周りの電子密度分布を得た。[ch][dhp]水溶液系では粒子表面に電子密度の低い層があり、IL 濃度が高いほど層の厚みが厚くなった(図2)。電子密度が低いことからこれは水の層だと考えられる。一方、[bmim][Cl]水溶液系では IL 濃度によらずほとんど水の層が見られなかった。赤外分光法で得られた三成分系の結果から溶媒だけの結果を引き、シリカの添加による OH 伸縮振動の変化を調べた。振動を3つに分離すると、[ch][dhp]水溶液系でのみ IL 濃度が高いほど高振動数側のピーク強度が下がり、水同士の弱い水素結合の減少が示唆された。DSC では、80 wt%の[ch][dhp]水溶液系でのみ、束縛された水に特徴的な冷結晶化が観測された。[ch][dhp]では水がシリカに選択的に溶媒和し、構造化した水が層を形成していると示唆される。

(1) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, R. D.; Ohno, H.; Scrosati, B. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629

(2) Fujita, K.; Kajiyama, M.; Liu, Y.; Nakamura, N.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13491-13494

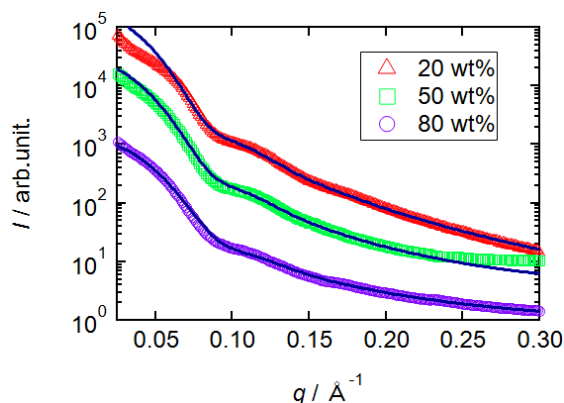


図1: [ch][dhp]水溶液中にシリカ微粒子を分散させた溶液の X 線小角散乱プロファイル。実線はコアシェルモデルでのフィット結果。

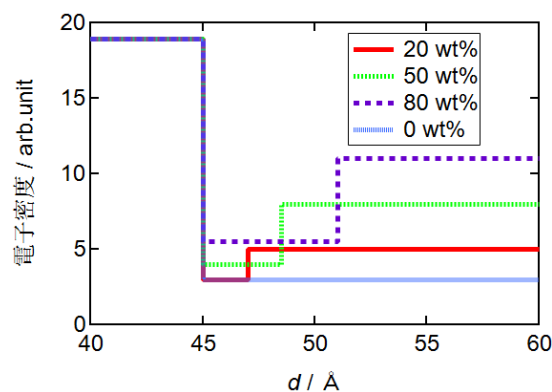


図2: シリカを含む[ch][dhp]水溶液の電子密度分布