

3P023

## アンモニウム系イオン液体カチオンの疎水性/親水性と水溶液中における凝集状態の評価

(千葉大院・融合科学<sup>1</sup>, ブリティッシュコロンビア大学・理学<sup>2</sup>)

○米永 一輝<sup>1</sup>, 二田 郁子<sup>1</sup>, 西川 恵子<sup>1</sup>, 古賀 精方<sup>2</sup>, 森田 剛<sup>1</sup>

Hydrophobicity/hydrophilicity of cation of ammonium-based ionic liquid and its aggregation state in aqueous solution

(Chiba Univ.<sup>1</sup>, The University of British Columbia<sup>2</sup>)

○Kazuki Yonenaga,<sup>1</sup> Ayako Nitta,<sup>1</sup> Keiko Nishikawa,<sup>1</sup> Yoshikata Koga,<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>1</sup>

**【序】** イオン液体の構成イオンは疎水的、親水的な部分を併せ持ち、イオン液体の特異的な性質を理解する上で重要な特徴である。本研究では微分的熱力学手法(1-propanol(1P) probing 法[1])により、溶質が水の構造に与える影響という観点から典型的なアンモニウム系イオン液体構成カチオンである tetrabutylammonium cation( $[N_{4,4,4,4}]^+$ ; Fig. 1)の疎水性/親水性度を定量化した。側鎖のアルキル鎖がメチル基、エチル基であるカチオンと比較して、側鎖の構造がそのイオンの疎水性/親水性度にどのように寄与しているのか議論する。

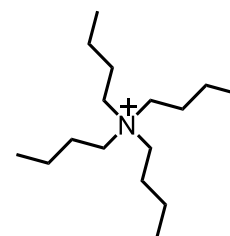


Fig. 1 Chemical structure of tetrabutylammonium cation.

1P-probing 法は微分的水溶液熱力学を用いた先行研究によって得られた知見を基にしている。1P-溶質(S)-H<sub>2</sub>O の3成分系において1PのGibbsエネルギーのエンタルピーに関する3次微分量( $H_{1P}^E$ )を求めたとき、その挙動は溶質(S)の有無またはその種類(疎水的 or 親水的)によって変化する。この微分量の挙動変化からサンプルの疎水性/親水性を定量的に評価できる。本研究ではサンプルとして tetrabutylammonium chloride ( $[N_{4,4,4,4}]Cl$ )を選択し、最終的にカチオンのみの疎水性/親水性を評価した。

また同様の先行研究から、中心元素の異なる類似構造イオンである tetrabutylphosphonium cation( $[P_{4,4,4,4}]^+$ )では希薄水溶液において凝集の兆候が見られた[2]。そこで水溶液中における $[N_{4,4,4,4}]^+$ の凝集状態についても小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行い、評価をした。それらの結果を踏まえて、両者の違いについても議論する。

**【実験】** 等温滴下型熱量計を用いて、水または $[N_{4,4,4,4}]Cl$ 水溶液に少量の1Pを添加したときの25°Cにおける熱量変化を観測し、Gibbsエネルギーの2次微分量である1Pの過剰部分モルエンタルピー( $H_{1P}^E$ )を直接測定した(Fig. 2)。

また SAXS 測定は、放射光共同利用施設 Photon Factory: BL-6A で行った。モル分率 0.0-0.098 の範囲における $[N_{4,4,4,4}]Cl$ 水溶液の測定を行い、散乱プロファイルを得た。

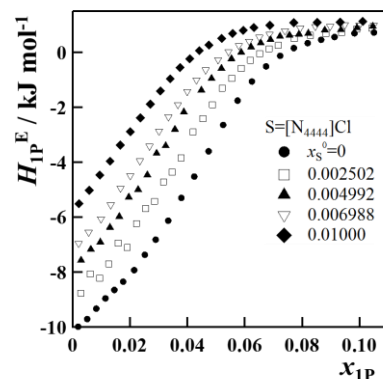


Fig. 2 Excess partial molar enthalpy,  $H_{1P}^E$ , in 1P-S-H<sub>2</sub>O system at 25 °C.

**【結果・考察】**2次微分量  $H_{IP}^E$  の結果を 1P 濃度でさらに微分することで 3次微分量  $H_{IPIP}^E$  を求めた。 $[N_{4,4,4,4}]Cl$  の添加による 3次微分量  $H_{IPIP}^E$  の挙動の変化から、その疎水性/親水性の寄与を求めた。 $Cl^-$  の寄与を差し引くことで、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  のみの疎水性/親水性度を定量評価した。これを疎水性/親水性度の 2D マップとして表したものが Fig. 3 である。Fig. 3 にはいくつかの典型イオン液体構成カチオンや類似構造イオンの結果についても載せてある[2, 3]。結果、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  は  $[P_{4,4,4,4}]^+$  のように大きな疎水性/親水性を合わせ持つ両親媒性であることがわかった。一般的なイオンは原点周りに点在することが多いのに対し、イオン液体構成イオンは Fig.3 のように疎水性/親水性の寄与が共に大きな両親媒性を持っていることがわかる。これはイオン液体の特徴的な性質であるといえる。また、アルキル鎖長の短い  $[N_{1,1,1,1}]^+$  や  $[N_{2,2,2,2}]^+$  に比べ、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  では親水性、特に疎水性度の増加が顕著であった。 $[N_{1,1,1,1}]^+$  や  $[N_{2,2,2,2}]^+$  では電気陰性度の大きい N 原子の影響により、それに隣接した、もしくは近傍のアルキル水素が多少分極するためにアルキル鎖が親水的に働く[4, 5]。一方で  $[N_{4,4,4,4}]^+$  では N 原子から離れたアルキル水素がその影響をほとんど受けず、側鎖が疎水的に働くと考えられる。

また SAXS 測定の結果から  $[N_{4,4,4,4}]Cl$  水溶液において、モル分率が 0.0089 以上の濃度で小角部に散乱強度の立ち上がりが見られた。このことから、この濃度付近から溶質の凝集がはじまると考えられる。同様の実験で、 $[P_{4,4,4,4}]Cl$  水溶液においても同濃度付近で小角部に立ち上がりが観測されたが、その立ち上がりの度合いは  $[N_{4,4,4,4}]Cl$  以上であった。これは  $[P_{4,4,4,4}]^+$  の方が  $[N_{4,4,4,4}]^+$  より凝集しやすいことを示唆しており、1P-probing 法の結果から得られた両者の疎水性度の違いと一致する。この凝集現象に関して、より深い知見を得るために界面測定など多角的な手法を用いて議論していく。

### 【参考文献】

- [1] Y. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 14548–14565.
- [2] T. Morita, K. Miki, A. Nitta, H. Ohgi and P. Westh, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 22170–22178.
- [3] Y. Koga, *J. Mol. Liq.*, 2015, **205**, 31–36.
- [4] Y. Koga, P. Westh, K. Nishikawa, and S. Subramanian, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 2995–3002.
- [5] Y. Koga, F. Sebe, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 877–883.

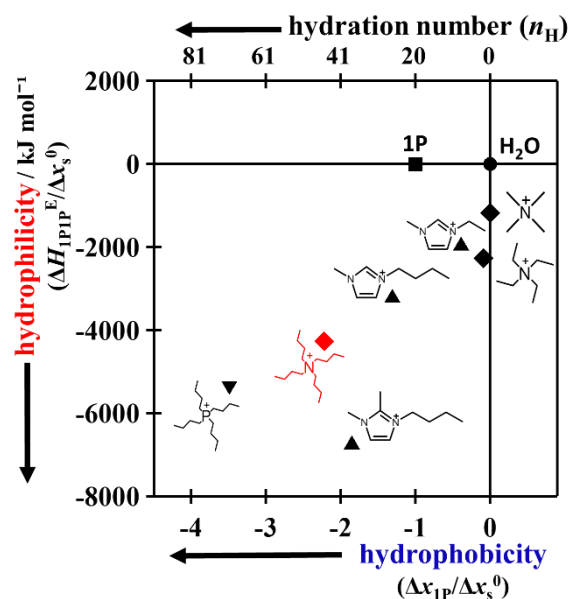


Fig. 3 2D map of hydrophobicity/hydrophilicity for some cations[2,3].  $[N_{4,4,4,4}]^+$  is shown in red symbol.