

## イオン液体カチオンの疎水性/親水性と 水溶液中における水分子の集合状態へ与える影響

<sup>1</sup>千葉大院融合, <sup>2</sup>ブリティッシュコロンビア大理  
○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 cations of various ionic liquid and its effect on molecular organization of water in aqueous solution

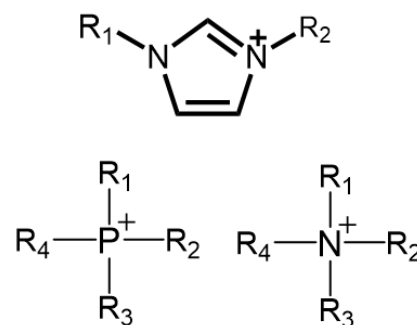
○Kazuki Yonenaga,<sup>1</sup> Ayako Nitta,<sup>1</sup> Keiko Nishikawa,<sup>1</sup> Yoshikata Koga,<sup>2</sup> and Takeshi Morita<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Graduate school of Advanced Integration Science, Chiba University, Japan  
<sup>2</sup>Department of Chemistry, The University of British Columbia, Canada

**【Abstract】** Constituent ions of ionic liquids are known to be “amphiphiles” with strong “hydrophobic” and “hydrophilic” contributions. This is important to understand the specific properties of ionic liquid. In the present study, we quantified the effect of various ionic liquid cations (imidazolium, ammonium, and phosphonium systems) on water in terms of “hydrophobicity/hydrophilicity”, by the 1-propanol (1P) probing methodology devised by us earlier. This methodology provides the quantitative degree of “hydrophobicity/hydrophilicity” for a given solute and/or an ion. The results of the hydrophobicity/hydrophilicity are displayed on a 2-dimensional map. It was found that normal ions are located near water, but constituent ions of ionic liquid spread farther into the amphiphilic region, and this is special property of ionic liquid. In order to examine the effects of ions on molecular organization of water in aqueous solution, we applied small-angle X-ray scattering.

**【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イオン液体構成カチオン(イミダゾリウム系、アンモニウム系、ホスホニウム系, Fig. 1)の疎水性/親水性度を定量化した。側鎖の長さや中心元素の異なるイオンについて評価を行い、イオンの構造が疎水性/親水性度にどのように寄与しているのか議論する。

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に基づいている。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( $H_{1PIP}^E$ )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各典型イオン液体構成カチオンのクロライド塩を選択し、最終的にカチオンのみの疎水性/親水性度を評価した。更に、水との混合系において、この疎水性/親水性が水のネットワーク構造に与える影響や水溶液中のイオンの凝集状態を議論するために小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。

**【実験】** 等温滴下型熱量計を用いて、水またはサンプル水溶液に少量の 1P を添加し



**Fig. 1.** Chemical structure of imidazolium, ammonium, and phosphonium ionic liquid cations.

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。

また SAXS 測定は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設 Photon Factory: BL-6A で行った。希薄領域におけるサンプル水溶液の測定を行い、散乱プロファイルを得た。

【結果・考察】2 次微分量  $H_{1P}^E$  の結果を 1P 濃度でさらに微分することで 3 次微分量  $H_{1P1P}^E$  を求めた。サンプルの添加による 3 次微分量  $H_{1P1P}^E$  の挙動の変化から、その疎水性/親水性の寄与を求めた。また、 $Cl^-$  の寄与を差し引くことで、カチオンのみの疎水性/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. 2 である。Fig. 2 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]。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. 2 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、アンモニウム系カチオンに注目したとき、アルキル鎖長の短い  $[N_{1,1,1,1}]^+$  や  $[N_{2,2,2,2}]^+$  では親水性を示した。一方、 $[N_{4,4,4,4}]^+$  へと側鎖が長くなるにつれ、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わずかに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 測定の結果から各サンプルの希薄溶液では濃度増加に伴って小角部の散乱強度が水に比べて低下することがわかった。通常、溶液系では濃度ゆらぎに起因して散乱が大きくなる。この特異な現象は、水は水素結合ネットワークに起因する不均一性(ゆらぎ)を有する構造をもつが、希薄溶液では溶質が混合され水分子が形成する集合状態に対しメソスケール域の構造を変化させ、そのゆらぎを低下させるためだと考えられる。その度合いは 1P-probing 法によって評価された疎水性/親水性の違いによって異なるが、イオン液体がさらに高濃度になると濃度ゆらぎの増大に伴い、小角域の散乱強度も増加する。このようにイオンが水の構造に与える影響について 1P-probing 法で求めたイオンの疎水性/親水性と結び付けながら議論していく。

#### 【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.

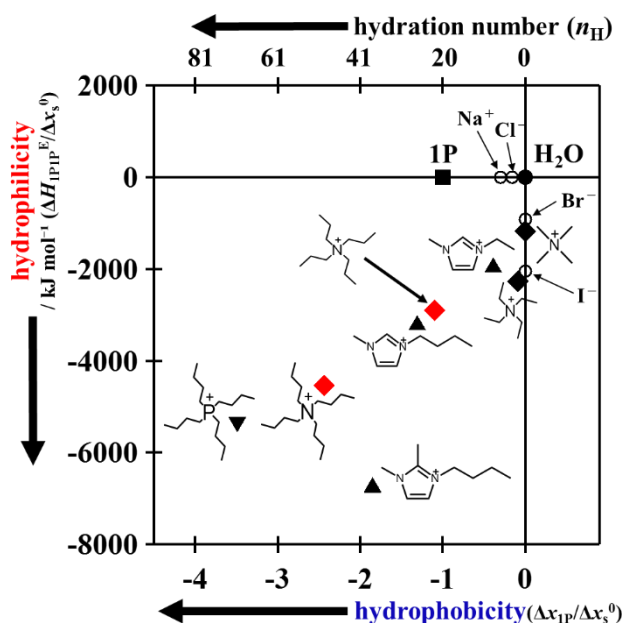


Fig. 2. 2D map of hydrophobicity/ hydrophilicity for some cations. Results of the present work are described by red symbols.