

海外派遣研究を終えて

ー 水溶液における溶質－溶媒間相互作用に関する研究 ー

日大生産工 ○三木 久美子

平成15年度日本大学長期海外派遣研究のチャンスに恵まれ、平成15年8月9日より約1年間、Denmark の Roskilde Universitetscenter と Canada の The University of British Columbiaでの研究生活を送った。今回はその報告をさせていただきます。

1 研究背景 at RUC

旅行者としての海外経験は多少あったというもの、初めての海外生活には戸惑うことが多く、初めの1ヶ月は生活を立ち上げるだけで精一杯だった。緯度55度に位置する自然は、日本では体験したことのない驚きの連続であった。特に10月半ばから1月にかけての日照時間の少なさは、かなりの気丈さを自負する私の気持ちをも萎えさせる厳しいものだった。この陰鬱な時期には 地元Denmark 人でも心を閉じてしまうようで、これが深刻な社会問題になっているそうである。

Denmark は大小あわせて450もの島々からなる北欧の王国である。その中の最大の島 Sjaelland 島にあるRoskilde 市は、現在の首都 Copenhagen が首都になる以前に都だった所で、たいへん穏やかな雰囲気包まれた街である。街の中心には、歴代王族の棺が納められ世界遺産に登録されている大聖堂がある。この Roskilde 市の一角にRoskilde Universitetscenter はある。

私が gaesteforsker として身を置いたKemi の Dr. Westh (Peter) の研究室は、生命科学に対して物理化学的手法でアプローチしている研究室である。これまで行ってきた溶質－溶媒間相互作用についての検討をさらに発展させるために熱力学的な解析手法を取り入れたかった私のお目当ては、この研究室にある滴定熱量計と蒸気圧測定装置であった。熱量計では定評のある Sweden ThermoMetric 社の TAM2277 はかなり少量の試料でも非常に正

確に熱量を測定できる。今回、入手が困難なイオン液体という新奇物質を用いた測定を行ったのだが、この微量を扱える装置はかなり有効であった。一方の蒸気圧測定装置はハンドメイドの装置であり、私の到着を待っていたかのように始められたガラス細工を駆使したこの装置の組み立てに立ち会えたことは、“実験屋冥利に尽きる”経験であった。

2 実験および解析 at RUC

行った実験は大きく分けて、Hofmeister Series の塩を用いたものと最近注目を浴びている新奇物質 Ionic Liquid (以下 IL と略す)を用いたものである。

Hofmeister Series は離液順列ともよばれ、電解質の塩析能の強さを順序づけたものであり、イオンの水和力の強さと密接な関係がある。この序列は19世紀終わりには提唱され、現象としては広く認められているにもかかわらず、未だに分子レベルでの解明がされていない。これに対する熱力学からの考察を試みるのが、この研究の目的である。

Peter らは既に、同一陽イオン(Na^+)を有するいくつかの陰イオンの測定を行っていた。私は NaClO_4 を用い、1-Propanol (1P)および H_2O を含む三成分系での熱量を測定した。ここで 1P は、溶質分子が水分子の構造的性に対してどのような効果をもたらしているかを間接的に示唆するプローブとして働く。

Gibbs エネルギー(G)を微分することにより種々の熱力学量が導かれる。 G の温度についての一次微分量である過剰モルエンタルピー(H_m^E)および過剰モルエントロピー(S_m^E)、さらにその成分 i についての微分量である過剰部分モルエンタルピー(H_i^E)、過剰部分モルエントロピー(S_i^E)およびモル熱容量などである。これらの量をさらに成分 i について微分した三次微分量 H_{i-1}^E および S_{i-1}^E を導くこと

により、相互作用に関するエンタルピー的効果やエントロピー的効果を議論できる。

IL は、塩であるため構成要素はイオンのみであるが、室温で液体状態をとる。また、液体であるにもかかわらず、蒸気圧がほとんどゼロである。高い粘性を有しているが、水と混合することによりその粘性は下がり、かなり扱いやすくなる。こうした特異性のために、近年、ILはグリーンケミストリーを初めとして様々な有機合成における溶媒、すなわち反応場として注目を集めている。しかし、ILについての基礎的な研究は始められたばかりであり、分光学的な方法による構造解析や融点などの測定に関する研究報告はあるが、熱力学的な研究はほとんどなされていない。そこで有機カチオン 1-butyl-3-methylimidazolium ([bmim]⁺) を含むイオン液体を対象として、 H_i^E および過剰ケミカルポテンシャルの測定を行い、これらの結果から三次微分量を求め、イオン液体－水系混合状態の詳細な解明を試みようというわけである。

3 研究背景 at UBC

2つめの滞在国 Canada は、ご存知の通り世界で2番目に広い国土を有する国である。生まれ育った日本や第二の故国(とすっかり心に決め込んでいる) Denmark はかなり小さな国なので、この国の広大さにはとにかく驚かされた。UBC は西海岸の大都市 Vancouver にあり、半島1つがキャンパスとなっている。UBC での滞在期間は2ヶ月と短かったこともあり、キャンパス内の学生寮 St. John's College の一室を借りた。生まれて初めての共同生活にわくわくすることばかりの毎日だった。

Chemistry の Dr. Koga は熱量分析のエポックメイキングともなる G の三次微分解析を提案した方であり、この2ヶ月でその考え方の基本を学ばせていただいた。また、最近とはかくコンピュータ制御でブラックボックス化しがちとなる熱量計を自作し、素手に近い状態で実験することの重要性も大いに勉強させていただけた。

4 実験および解析 at UBC

ここで扱った試料は 分子量が 200 と 600 の Polyethylene Glycol (PG) である。熱量測定に的を絞って、1P をプローブとして、 H_2O の構造に対する PG の影響を検討しようというものである。既に実験が終わっている

Methanol, Ethylene Glycol および 2-propanol の G の三次微分量である H_{i-1}^E データと比較することで、種々の物質と水との“混ざり方”の法則性を検討する。

5 まとめ

大変有意義な時間を過ごすことができ、研究面でもそしてもちろん私自身の人生にも、大きな節目となったことは言うまでもない。このような機会を与えてくださった日本大学、そして特に、このチャンスを思う存分活かすことができるように応援し協力してくださった教養・基礎科学系化学系列のみなさんに心からの感謝を伝えたい。

なお、この1年の成果を以下にまとめた。

- Y.Koga, P.Westh, J.V.Davis, K.Miki, K.Nishikawa and H.Katayanagi
Towards Understanding the Hofmeister Series (I) : The Effects of Sodium Salts of Some Anions on the Molecular Organization of H_2O
J. Phys. Chem. A, 108, 2004, 8533-8541
- H.Katayanagi, H.Shimozaki, K.Nishikawa, K.Miki, P.Westh and Y.Koga
Mixing Schemes in Ionic Liquid – H_2O Systems : A thermodynamic Study
J. Phys. Chem.,
Accepted September 30 2004
- K.Miki, P.Westh, K.Nishikawa and Y.Koga
The effect of an “ionic liquid” cation, 1-butyl-3-methylimidazolium, on the Molecular Organization of H_2O
J. Phys. Chem.,
Submitted August 16 2004