

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750031

研究課題名（和文） 塩が誘起する液体の新しい階層的秩序

研究課題名（英文） Novel hierarchical structures induced by salts

研究代表者

貞包 浩一郎（SADAKANE KOICHIRO）

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員

研究者番号：50585148

研究成果の概要（和文）：水と有機溶媒の混合溶液に「拮抗的な塩」（親水性のイオンと疎水性のイオンの組み合わせからなる塩）を加えることで、多重膜ベシクル構造や charge-density-wave 構造といった秩序構造が形成されることを確認した。更に、この溶液に流動場を加えると、溶液がゲルのような振舞いを示すことが分かった。このように、低分子のみの成分で構成されるシンプルな混合溶液が、高分子溶液や界面活性剤（石鹼分子）溶液と同様の複雑な挙動を示すことが確認された。

研究成果の概要（英文）：We found that ordered structures, such as multi-lamellar vesicles or charge-density-wave structures, are induced by an antagonistic salt (i.e., a salt composed of hydrophilic and hydrophobic ion pair) in a mixture of water and organic solvent. Furthermore, these mixtures show gel-like behaviors under flow. In this way, we confirmed that a mixture containing antagonistic salts shows the feature of polymers or surfactants even though it is composed of only low-molecular components.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	1,500,000	450,000	1,950,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：溶液

1. 研究開始当初の背景

溶液中のイオンの振舞いを理解することは、溶液化学の基礎として重要なだけでなく、産業利用（生産プロセスにおける溶解と析出、あるいは電池電極表面での電解質溶液の振舞いなど）や生命科学（細胞内外の情報伝達やタンパク質、DNA の折畳みなど）においても重要な課題である。

我々はこれまでに、溶媒中のイオンの振舞い、とりわけナノスケールでの構造について実験的な研究を行ってきた。その中で、水と有機溶媒の混合溶液に拮抗的なイオン（親水性のイオンと疎水性のイオン）からなる塩を加えた場合に、液体が約 1 nm ～ 10 μm を特

微的な大きさとする階層的構造を形成する、という新しい現象を見出している。例えば、水と有機溶媒である 3-メチルピリジンの混合溶液に拮抗的な塩であるナトリウムテトラフェニルホウ素（NaBPh₄）を加えた系では、直径 20 μm の多重膜ベシクル構造（タマネギ構造）が形成されている、という結果が得られている（K. Sadakane, et al., Phys. Rev. Lett., 103, 167803 (2009)）。

このような現象は、「拮抗的な塩」の代わりに NaCl のような親水性の塩を用いた場合には観測されない。そのため、混合溶媒と親水性・疎水性のイオン同士の相互作用が構造形成において重要な役割を果たしているこ

とが示唆される。しかしながら、「拮抗的な塩」がどのようなメカニズムで秩序を誘起するのか、なぜこれが安定に存在できるのか、という点について、物理的な解釈が得られていなかった。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究ではまず「拮抗的な塩」が誘起する秩序構造がどのような条件で形成され、どのように安定化されるのか、その熱力学的な要因を明らかにすることを第一の目的とした。

もし、「拮抗的な塩」の溶液における秩序形成の要因が、他のコロイド溶液（高分子溶液や界面活性剤（石鹸分子）溶液）の場合と異なるのなら、秩序構造の物性も何か新しい性質を持っていることが期待できる。そこで、水 / 有機溶媒 / 塩混合系の秩序構造に対する外場（流動場）の影響を調べ、その特徴を明らかにすることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 実験試料

水と有機溶媒に拮抗的な塩を加えた混合溶液を用いた。有機溶媒として、上述の 3-メチルピリジン以外に、アセトニトリルや 2,6-ルチジンを用いた。拮抗的な塩としては、 NaBPh_4 （陽イオン：親水性、陰イオン：疎水性）以外に、 PPh_4Cl （陽イオン：疎水性、陰イオン：親水性）を用いた。

(2) 実験方法

本研究では、下記の 3つの手法を用いて、水/有機溶媒/塩混合溶液の秩序構造の様子を観察した。

① 目視観察

臨界タンパク光など、サンプルの巨視的な構造を確認し、組成比や温度の変化に対する相挙動の変化などを調べた。

② 顕微鏡観察

溶液中で形成される秩序構造を、 $1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ の空間スケールで調べた。

③ 小角中性子散乱

溶液中で形成される秩序構造を、 $1\ \text{nm} \sim 100\ \text{nm}$ の空間スケールで調べた。

4. 研究成果

(1) 拮抗的な塩が秩序構造を誘起するメカニズムについて

「多重膜ベシクル構造」(K. Sadakane, et al., Phys. Rev. Lett., 103, 167803 (2009)) のような、拮抗的な塩が誘起する秩序構造は、

水-有機溶媒間、溶媒-イオン間の相互作用の微妙なバランスによって安定化されていると考えられる。そこで、何が秩序形成に大きく寄与しているのかを調べるため、本研究では有機溶媒と塩の種類を変えながら、溶液の相挙動やナノ～マイクロメートル空間スケールの構造の様子を調べた。

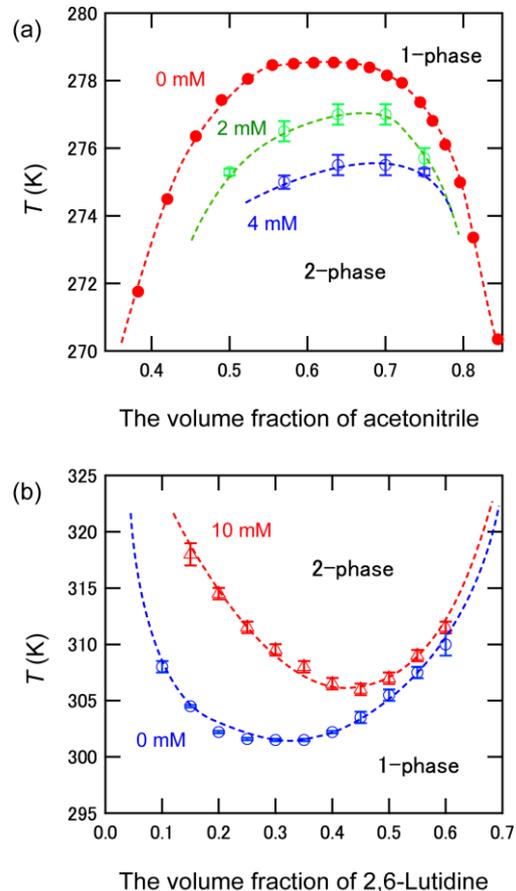


図 1: D_2O / アセトニトリル混合溶液 (a)、及び D_2O / 2,6-ルチジン混合溶液の相図 (b)。

図 1 は、UCST 型の臨界挙動を示す水/アセトニトリル混合溶液 (a)、及び LCST 型の臨界挙動を示す水/2,6-ルチジン混合溶液 (b) に拮抗的な塩である NaBPh_4 を加えたときの相図である。それぞれの溶液系において、塩濃度の増加に伴い 2 相領域（相分離している領域）が縮小していることが分かる。同様の結果が、水/3-メチルピリジンに塩として PPh_4Cl を加えた溶液でも確認された。

ここで、Onuki らの理論研究によると、相分離挙動を示す混合溶媒の濃度揺らぎと拮抗的な塩の相互作用がカップルすることにより、charge-density-wave 構造（イオン対が水/有機溶媒界面でナノスケールの間隔で周期的に業種した構造）が形成されることが予想されている (A. Onuki and H. Kitamura,

J. Chem. Phys., 121, 3143 (2004))。更に、この charge-density-wave 構造は、並進エントロピーの効果により溶媒の界面張力をされるため、溶液の相溶性を大きくする結果に繋がることも予測されている (A. Onuki, J. Chem. Phys., 128, 224704 (2008))。拮抗的な塩の添加に伴い水/有機溶媒の相溶性が大きくなる、という本研究結果は、これらの予想と一致する (雑誌論文[1])。

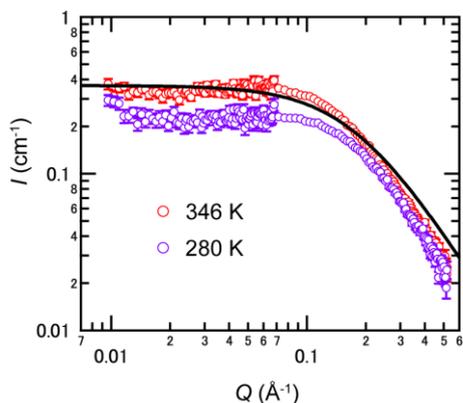


図 2: D_2O / 3-メチルピリジンに PPh_4Cl を加えた系で得られた小角中性子散乱の結果 (雑誌論文(1))。

続いて、 D_2O / 3-メチルピリジン混合溶液に PPh_4Cl を加えた系のナノ構造を小角中性子散乱で調べたところ、図 2 のように $Q=0.1$ (\AA^{-1}) に肩を持つ散乱プロファイルが得られた。データ解析の結果、この条件では Onuki らが予想していた charge-density-wave 構造 (A. Onuki and H. Kitamura, J. Chem. Phys., 121, 3143 (2004)) が形成されていることが分かった (雑誌論文(1))。また、水 / アセトニトリル / $NaBPh_4$ の混合溶液でも同様に charge-density-wave 構造を見ることができた (学会発表⑧、⑨)。

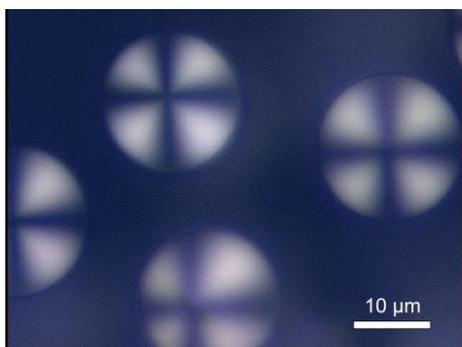


図 3: 水 / 2,6-ルチジン / $NaBPh_4$ 混合溶液で観測された多重膜ベシクル構造 (学会発表④)。

更に、水 / 2,6-ルチジン / $NaBPh_4$ 混合溶

液 (2,6-ルチジンの体積分率: 9%、 $NaBPh_4$ 濃度: 150mM) を用いて偏光顕微鏡観察を行ったところ、多重膜ベシクル構造の形成を示唆するマルタ十字パターンが観測された (学会発表④) (図 3 参照)。

このような charge-density-wave 構造や多重膜ベシクル構造は、これまで水/3-メチルピリジン/ $NaBPh_4$ 混合系において確認されていたものの、別の種類の拮抗的な塩 (PPh_4Cl) や有機溶媒 (2,6-ルチジン) を用いた系でも形成する本研究により初めて明らかになった。一方、「拮抗的な塩」の代わりに、親水性の塩である $NaCl$ を用いた混合系ではこのような秩序構造は確認されなかった。また、常温で完全な混合状態を示す水/エタノール混合系や、完全な相分離状態を示す水/n-デカン混合溶液系においても、これらの構造は確認されなかった。

以上により、有機溶媒としては、3-メチルピリジンや2,6-ルチジン、アセトニトリルのように水に対して中途半端に溶解するもの (温度変化によって相分離するもの)、塩としては拮抗的な種類のものを用いた場合に、charge-density-wave 構造や多重膜ベシクル構造のような秩序性の高い構造が誘起されるのだと思われる。そこで我々は、この推測に基づいて混合溶液の自由エネルギー密度を考察したところ、特に多重膜ベシクルが形成される条件においては、拮抗的な塩の分布に由来する静電相互作用と、イオンの並進エントロピーのバランスによって安定化されている、という結果を得ることもできた (雑誌論文③)。

(2) 水/有機溶媒/塩の混合溶液に対する流動場の影響

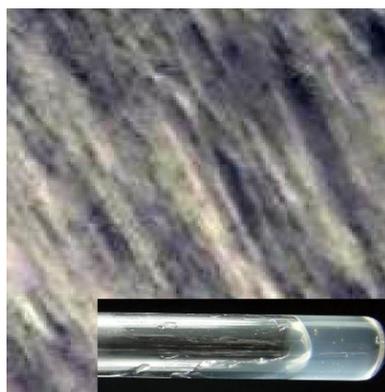


図 4: 水 / 3-メチルピリジン / $NaBPh_4$ 混合系の多重膜ベシクル相に流動場を加えることで形成される繊維状構造 (学会発表①, ②, ③)。

この「拮抗的な塩が誘起する新しい秩序構

造」の物質としての特徴を理解するため、本研究では流動場を加えて粘弾性挙動を観測した。まず、ラメラ相における水/3-メチルピリジン/NaBPh₄混合溶液を試験管に入れ、軽く揺すってみたところ、室温付近では流動性が急激に失われる、という現象を見つけた(学会発表①, ②, ③)。更に、これらのサンプルを偏光顕微鏡で観察したところ、流動性が失われるサンプル条件では、繊維状の構造が自発的に形成され、それらが絡まり合っているような様子が見られた(図4参照)。このような挙動は、高分子溶液系ではシェイクゲル(高分子鎖同士が流動場の影響で絡まり合い、一時的に粘度が大きくなる現象)として知られているが、水/3-メチルピリジン/NaBPh₄混合系のように高分子を含まないサンプルな成分のみからなる系においても同様に観測されることが、本研究から明らかになった(学会発表①, ②, ③)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

(1) Koichiro Sadakane, Michihiro Nagao, Hitoshi Endo, and Hideki Seto, "Membrane formation by preferential solvation of ions in mixture of water, 3-methylpyridine, and sodium tetraphenylborate", *J. Chem. Phys.*, (Submitted).

(2) Koichiro Sadakane, Yuka Horikawa, Michihiro Nagao, Hideki Seto, "The effect of tetraphenylphosphonium chloride on a phase behavior and nano-scale structures in a mixture of D₂O and 3-methylpyridine", *Chemistry Letters*, 41, pp. 1075-1077 (2012).

(3) 瀬戸秀紀、貞包浩一朗、「電荷によって形成される溶液中の秩序構造」
日本液晶学会誌「液晶」16, 279 (2012).

[学会発表] (計9件)

① The 5th Japan-Taiwan Joint Meeting on Neutron and X-ray Scattering
(25 February 2013, Tokai, Japan)
"Periodic distribution of ions confirmed by contrast matching small-angle neutron scattering in water, organic solvent, and salts"
Koichiro Sadakane (oral presentation, invited)

② The 12th Korea-Japan Meeting on Neutron Science
(5 February 2013, Okinawa, Japan)
"Periodic distribution of ions confirmed by contrast matching small-angle neutron scattering

in water, organic solvent, and salts"

Koichiro Sadakane (oral presentation, invited)

③ 日本学術会議シンポジウム：物性物理学・一般物理学の未来を語る (2013年1月15日 日本学術会議講堂 東京)

「塩が誘起する水/有機溶媒混合溶液の新しい秩序構造」

貞包浩一朗 (ポスター発表)

④ 日本中性子科学会第12回年会 (2012年12月11日 京都大学 京都)

「中性子散乱による水/有機溶媒/塩混合溶液系の新秩序構造の解明」

貞包浩一朗 (口頭発表・招待講演)

⑤ 15th International Small Angle Scattering Conference 2012 (21 November 2012, Sydney, Australia)

"Periodic Distribution of Ions Confirmed by Contrast Variation Small-Angle

Neutron Scattering in Water, 2,6-Lutidine, and NaBPh₄ Mixture"

Koichiro Sadakane, Michihiro Nagao, Hitoshi Endo, Hideki Seto (oral presentation)

⑥ 15th International Small Angle Scattering Conference 2012

(21 November 2012, Sydney, Australia)

"2D-Ising-Like Critical Behavior in Mixtures of Antagonistic Salt or Ionic Surfactant"

Koichiro Sadakane (poster presentation)

⑦ 日本物理学会2012年秋季大会

2012年9月21日 横浜国立大学 横浜

「ざり流動場中における水/有機溶媒/塩混合溶液のゲル的振舞い」

貞包浩一朗、柴山充弘、竹田真紀子、井上倫太郎、瀬戸秀紀 (口頭発表)

⑧ The EMLG/JMLG (European/Japanese Molecular Liquids Group) annual meeting 2012

(9 September 2012, Eger, Hungary)

"2D-Ising-like critical behavior in a mixture of water/3-methylpyridine including antagonistic salts"

Koichiro Sadakane and Hideki Seto (oral presentation)

⑨ 32nd International Conference on Solution Chemistry

(31 August, 2011, Montpellier, France)

Mesoscopic Structures Induced by the Solvation Effect of Antagonistic Salts in the Mixture of Water/Organic Solvent

Koichiro Sadakane and Hideki Seto (oral presentation)

〔その他〕

ホームページ等

① 日本物理学会論文賞受賞について

<http://imss.kek.jp/topics/120327JPS-Award/>

② 日本中性子科学会奨励賞受賞について

http://neutron-www.kek.jp/topics/130115_report/130115_report.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

貞包 浩一郎 (SADAKANE KOICHIRO)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器
研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員

研究者番号：50585148

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし