

高圧超低温水クロマトグラフィーによる疎水性ナノ空間水の分離機能解析

プロジェクト代表者：渋川雅美（理工学研究科・教授）

1 緒言

ナノメートルサイズの微小空間に閉じ込められた水はバルク水とは異なる物性を示すことが明らかにされているが、その一方で特異な分離機能を持つ可能性が指摘されている。たとえば、多孔質粒子内に取り込まれた水が溶質に対してバルク水とは異なる親和性を示すこと、すなわち特異的な分離機能を持つことが、すでに我々の研究により明らかになっている^{1,2)}。この分離機能は、空間を形づくる基材の表面化学構造と空間が微小であること自体に起因する水の構造変化を反映していると推測される。特に疎水性ナノ空間における水の分離機能は疎水性相互作用の本質に関わるものとして注目されるが、その発現機構は明らかでない。本研究では、バルク水との構造の違いが大きく現れると予想される低温水を移動相として、HPLCによりC₁₈結合型シリカ充填剤細孔内の水の分離機能を解明することを目的とした。また、疎水性多孔質粒子中に取り込まれた水分子とイオンとの相互作用がバルク水中での相互作用とどのように異なるかを明らかにすることを目的として、すでに得られているイオン交換反応に及ぼす温度効果⁴⁾とともにX線吸収微細構造(XAFS)測定によるイオン交換樹脂細孔内におけるイオンの水和構造の解明を試みた。

2 実験

C₁₈結合型シリカカラムとしてはCAPCELL PAK C18 UG80, 120, 300, L-column2 ODS (4.6 mm i.d.×150 mm)を用い、移動相溶媒としては水を用いた。カラム内全液相体積 V_0 はD₂Oの保持体積から求めた。また移動相体積 V_m は、研究代表者が創案した溶離電解質効果法³⁾により、IO₃⁻, Br⁻, NO₃⁻, I⁻, SCN⁻をプローブイオンとして測定した。このほか、14種類の低分子有機化合物(*n*-アルコール、ケトン、ニトリル、ニトロアルカン、チオ尿素、ウラシル)をモデル化合物として用いた。

XAFS測定はベリリウム窓を持つ200 °C、10 MPaの耐熱耐圧性を備えたセルを設計製作し、これを用いて高エネルギー加速器研究機構PF-BL9CまたはPF-NW10Aにおいて行った。試料はRb₂SO₄の0.1 M水溶液、およびRb形陽イオン交換樹脂とした。陽イオン交換樹脂としては三菱化学製のMCI GEL CK10Sを用いた。セル内の水溶液が高温下でも液体状態を保つように圧力調整弁を用いて5 MPaの背圧をかけた。

3 結果と考察

当初の計画では80 MPa程度の高圧下にHPLC流路系を保つことによって、0 °C以下の超低温水を移動相とする超低温水LCシステムを構築する予定であったが、ポンプやカラムだけでなく、インジェクターの耐圧性も高める必要があり、このための経費を賄うことができないことが判明したため、0–60 °Cの温度範囲で実験を行った。C₁₈結合型シリカカラムであるCAPCELL PAK C18 UG80, 120, 300, およびL-column2 ODSについて、水を移動相とした系で V_m 値を測定したところ、温度が高いほどプローブイオンの保持体積が小さくなったが、いずれのイオンの組み合わせについても非常によく一致した値が得られた。次いでカラム内全液相体積 V_0 を測定したところ、いずれの系でも $V_0 > V_m$ となり、固定相として機能する液相が充填剤細孔の疎水性空間内に存在することが示された。そこで固定相水の体積 V_s を $V_s = V_0 - V_m$ として算出し、その温度依存性を調べた。その結果、温度上昇にともなって各プローブイオンの保持体積は減少したが、 V_s 値に有意の変化は認められなかった。一方、充填剤の表面積 A を窒素吸着によるBET

法により測定して、固定相として機能する液相の厚さを V_f/A を算出した。その結果、いずれの C_{18} 結合型シリカ充填剤についても 1.1–1.4 nm となった。これは、疎水性表面に形成する界面水が 4–5 分子層に相当する厚さをもっていることを示している。

次に、有機化合物の分配係数を次式によって測定し、その温度依存性を調べた。

$$K_D = \frac{V_R - V_m}{V_s} \quad (1)$$

ここで V_R は各有機化合物の保持体積である。一例として CAPCELL PAK C18 UG300 を用いて n -アルコールについて得られた van't Hoff プロットを Fig. 1 に示す。興味深いことに、分配係数は 20–30 °C 付近で極大を示し、これはケトン、ニトリル、ニトロアルカンについても同様であった。一般に疎水性化合物は水に対する溶解度が 20 °C 付近で最も小さくなることが知られているが、これは疎水性水和によるものと考えられている⁵⁾。Fig. 1 の結果は、疎水性ナノ細孔水の構造の温度依存性はバルク水に比べて小さいことを示唆している。

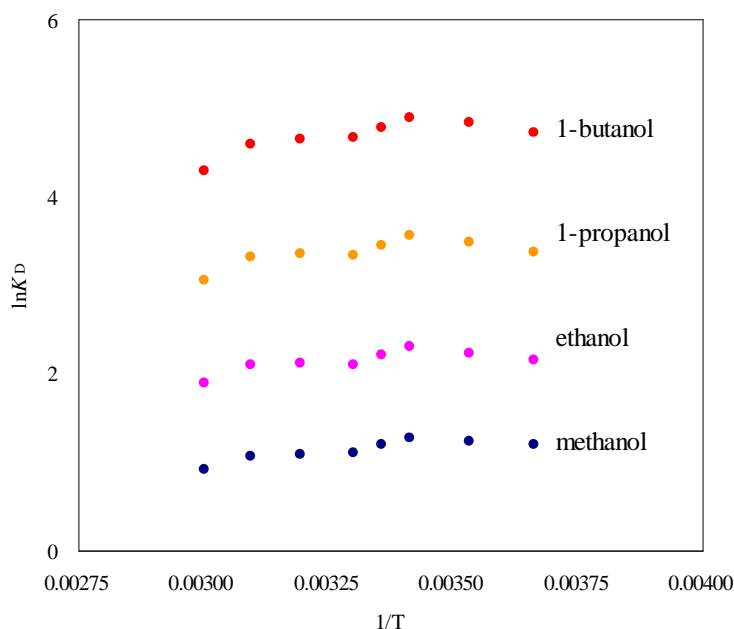


Fig. 1 Plots of $\ln K_D$ for n -alcohols as a function of reciprocal of temperature on a CAPCELL PAK C18 UG300 column

一方、イオンや分子の疎水性ナノ空間水中での水和構造を明らかにできれば、ナノ空間水がバルク水とイオンや分子との相互作用がどのように異なるかを知ることができると考えられる。しかし、疎水性ナノ空間中の水は常圧下では安定に保つことができず、容易に細孔内から排除されてしまうほか、急速に蒸発してしまうため、水和構造に関する情報を与えるスペクトル分析が困難である。そこで本研究では、疎水性高分子基材(ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体)を用いたイオン交換樹脂細孔内のイオンの水和構造の解析を、水の置かれた環境をより大きく反映すると予想される水構造破壊性イオンである Rb^+ を対象として XAFS 測定を行った。その結果、水溶液中では温度上昇にともなって水和数が減少するのに対して、イオン交換樹脂中では水和数がわずかに小さくなるがその温度変化は非常に小さいことがわかった。これらの結果から、イオン交換樹脂中ではバルク水中に比べてイオンの水和構造に及ぼす温度効果が小さいことが推測される。

以上の研究により、疎水性ナノ空間水の分離機能に関する基礎的知見を得た。

4 発表論文

- (1) M. Shibukawa, Y. Takazawa, K. Saitoh, *Anal. Chem.*, **79**, 6279–6286 (2007).
- (2) M. Shibukawa, *Chromatography*, **29**, 13–20 (2008).
- (3) M. Shibukawa, N. Ohta, *Chromatographia*, **25**, 288–294 (1988).
- (4) M. Shibukawa, T. Shimasaki, S. Saito, T. Yarita, *Anal. Chem.*, **81**, 8025–8032 (2009).
- (5) 篠田耕三, 溶液と溶解度(第3版), 丸善, 1991.