



平成 28 年 7 月 22 日

## 「混ぜると、溶けなくなる」不思議な現象を分子レベルで解明

岡山大学異分野基礎科学研究所の望月建爾助教、パデュー大学（アメリカ）のベン・アモツ（D. Ben-Amotz）教授らは、液体の分子を対象にしたラマン分光実験と分子シミュレーションとを用いて、メタノール水溶液中の高分子で観察される共貧溶媒効果が、小さい溶質分子（tert-ブチルアルコール）でも起こることを世界で初めて発見しました。さらにその原因は、メタノールが好んで吸着する溶質の構造が、メタノール濃度に依存して変化する点にあることを明らかにしました。本研究成果は7月1日、米国の科学雑誌「*Journal of the American Chemical Society*（JACS）」電子版に掲載されました。

共貧溶媒効果とは、溶かそうとする物資である高分子が、水とエタノール、それぞれの溶媒に対しては溶ける一方で、水とメタノールを混ぜた混合溶媒には溶けないという不思議な現象です。「混ぜると、溶けなくなる」という一見複雑に見える現象が、高分子に比べ極端に小さな分子でも観測されることを本研究の中で見つけ、その詳細なメカニズムの解明に成功しました。

高分子の膨張及び収縮の制御は、体内での薬物輸送、ナノスケールでの流れの制御など、医学から材料化学までさまざまな分野に応用・発展できます。今回の研究による共貧溶媒効果の基礎的な理解が進んだことで、そのような分野に大いに貢献することが期待されます。

### <背景>

共貧溶媒効果(conosolvency)とは、溶かそうとする物資（高分子）を、性質が異なる2種類の溶媒（水、エタノール）に溶かすと、それぞれの溶媒には溶けるが、2種類の溶媒を混ぜた混合溶媒には溶けないという不思議な現象です。この現象は、メタノール水溶液中のポリイソプロピルアクリルアミドの例がよく知られています（図1）。

この現象に対し、これまでにさまざまな説明がされてきましたが、その原因を解明するには至っていませんでした。さらに、共貧溶媒効果は高分子のような巨大分子に特有な現象だと考えられていました。

## PRESS RELEASE

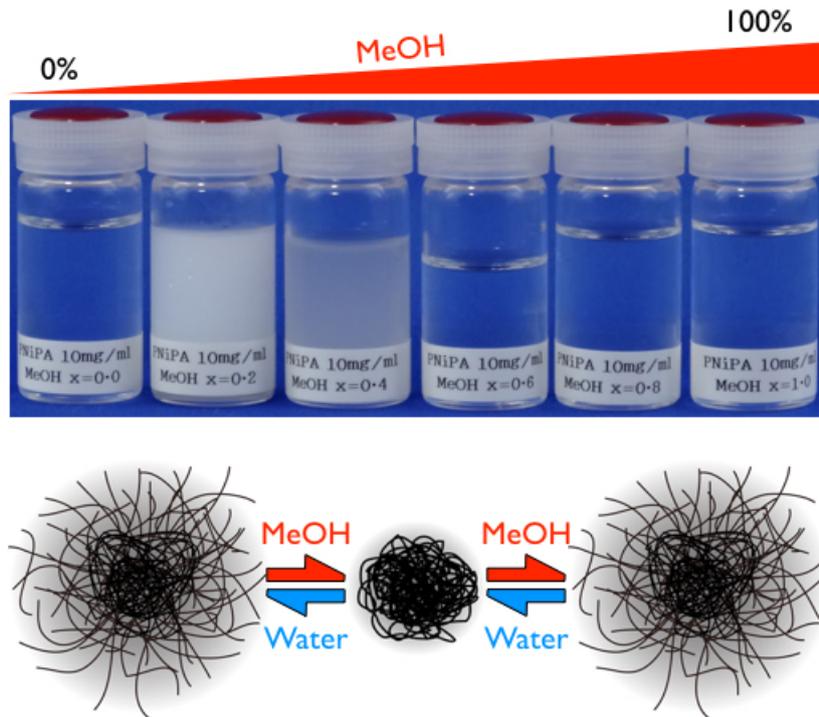


図 1 : メタノール水溶液中のポリイソプロピルアクリルアミド。水 100%(上左)、メタノール 100%(上右)では、溶液が透明な事から、よく溶けている事が分かる。この時、ポリマー高分子は広がった構造をしている(下左右)。一方、メタノール濃度 20-40%の水溶液中では、高分子ポリマーは溶媒と接する事を嫌い凝集し、溶液は白濁する(上中)。つまり、ポリマーが溶媒に溶けにくくなっている。

### <成 果>

本研究グループは、「2つの溶媒を混ぜると、高分子が溶けなくなる」共貧溶媒効果の根源的な原因を探るために、この効果が出るなるべく単純な分子を探しました。そして、高分子に比べてサイズが小さく、球形に近い構造の tert-ブチルアルコール (TBA) (図 2) を用いました。その結果、TBA のような単純な分子でも同効果が観測される事を世界で初めて明らかにしました。TBA は化合物がつながった高分子とは違い、いかなるメタノール水溶液濃度でも図 1 のように白濁しないため、目で見て凝集 (=溶けにくくなること) を調べることはできません。しかし、ラマン分光法と多変量スペクトル分解法を組み合わせた実験方法を用いることで、TBA 分子の周りの溶媒分子のスペクトルが変化し、凝集が起こっている事が明らかになりました (図 3)。さらに、分子シミュレーションを用いて、TBA 周りの詳細な構造解析を行った結果、TBA がメタノール水溶液中で凝縮しやすいのは、メタノールが単体の TBA よりも、集合した TBA を好む事が原因だと突き止めました。



## PRESS RELEASE

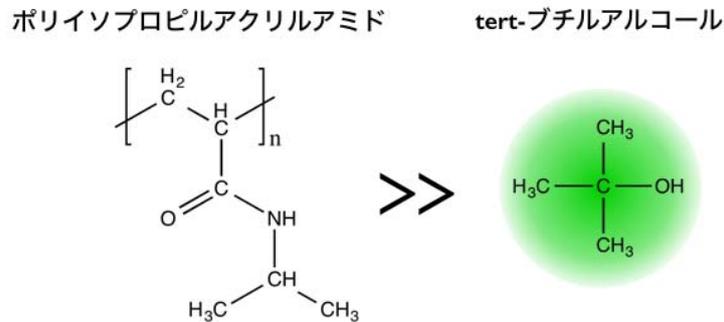


図2：ポリイソプロピルアクリルアミドと tert-ブチルアルコールの分子構造。高分子に比べ分子サイズは極端に小さい。分子構造は球体に近い。小さく、丸い、単純な分子と言える。

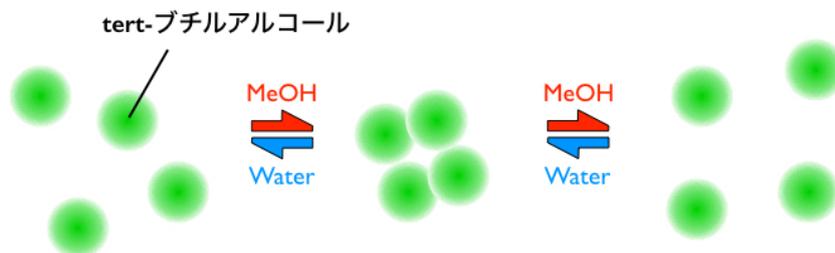


図3：tert-ブチルアルコールの分散⇔集合がメタノール濃度により変化する様子。

### <見込まれる成果>

アルコールや塩などの添加による高分子の構造変化（膨張と凝縮）は、細孔の開閉による流れの制御や、疎水性（凝縮）と親水性（膨張）の変化による材料表面の性質の変化など、工業的にさまざまな応用が考えられています。今回の研究成果が、アルコール添加による溶質分子凝集の分子メカニズムの理解を深めたことで、新しい機能性材料の創出に寄与することが期待されます。

また、共貧溶媒効果に限らず、水に異なる溶媒や塩などを添加すると、タンパク質の構造が変化（変性）することが知られています。例えば、尿素によるタンパク質の変性が挙げられます。今回の研究成果は、水に何かを入れた時に構造変化する現象が、これまで知られていた巨大な分子に限られたものではなく、TBAのような小さい分子でも現れる根源的な性質であることを示唆しています。今後、タンパク質の機能解明へつながることも期待されます。



## PRESS RELEASE

※本研究は、独立行政法人日本学術振興会(JSPS)科学研究費助成事業(No. 15H05474)の助成を受け実施。シミュレーションの計算は、大学共同利用機関法人自然科学研究機構計算科学研究センターの計算機を利用しました。

### <原論文情報>

著者：K. Mochizuki, S. R. Pattenaude and D. Ben-Amotz

タイトル：Influence of Conosolvency on the Aggregation of Tertiary Butyl Alcohol in Methanol-Water mixtures

掲載雑誌： *J. Am. Chem. Soc.* (2016)

DOI: 10.1021/jacs.6b04914

発表論文はこちらからご確認いただけます。

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b04914>

### <用語解説>

ラマン分光法・・・物質に光を当てると、ラマン散乱光と呼ばれる、入射光とは異なる波長の光が散乱される。ラマン散乱光の波長や散乱強度を測定すると、物質のエネルギー準位や、物質の種類や量が分かる。このような分光法をラマン分光法（ラマンぶんこうほう）と呼ぶ。水溶液の定性・定量分析に適している。

多変量スペクトル分解法・・・簡単に言うと、得られたラマンスペクトル（各振動数の強度を示した分布）を、幾つかのスペクトルに分解する方法。本研究では、（tert-ブチルアルコール(TBA)+メタノール+水）のスペクトルを、（メタノール+水）と（TBA+TBA分子の周りの溶媒分子）に分解しました。



望月建爾 助教

### <お問い合わせ>

岡山大学異分野基礎科学研究所

助教 望月 建爾

(電話番号) 086-251-7904

(URL) <http://kenjimochizuki.wiki.fc2.com/>