

# オゾンとの反応性評価を目的としたイミダゾリウム系イオン液体の 分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulation of imidazolium ionic liquids in water to predict the reactivity with ozone

○永禮英明\*、糸川 涼太\*\*

\*: 岡山大学 学術研究院環境生命科学学域、\*\*: 岡山大学 環境理工学部 (現 鉄建建設 (株))

## 論文要旨

イミダゾリウム系イオン液体のうち 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl) を構成する bmim<sup>+</sup> イオン関し、オゾンによる分解性を検討している。bmim<sup>+</sup> はイオンであり全体としては親水性であるが、アルキル鎖を有するために部分的に疎水的な性質を有し、水中ではミセルのような集合体を形成する可能性が考えられた。本研究では、分子動力学シミュレーションにより bmim<sup>+</sup> の水中での存在状態を把握し、オゾンとの反応に与える影響について考察した。

We have been investigating the degradation of bmim<sup>+</sup> ion composing an imidazolium ionic liquid (IL), bmimCl. Bmim<sup>+</sup> is an ion and hydrophilic. However, it seems to have a partially hydrophobic property in its alkyl side-chain, and is considered that it may form micelle-like aggregates in water. In this study, we grasped the existence state of bmim<sup>+</sup> in water by molecular dynamics simulation and considered the effect on the reaction with ozone.

キーワード：有機物、オゾン分解、シミュレーション

## 1. はじめに

有機溶媒に代わる「環境にやさしい溶媒」としてイオン液体が注目されている。イオン液体とは、融点が 100°C 未満の塩である<sup>1</sup>。一般に有機陽イオンと無機陰イオンとで構成され<sup>2,3</sup>、不揮発性であるため一般の有機溶媒のように大気を経由して拡散することがない。また、粘性が低い、導電性がある、不燃性であるなどの特徴から、様々な分野での利用が検討されている。

しかし、イオン液体の安全性について懸念がもたれている。イオン液体は一般に側鎖としてアルキル鎖を有する。これが長いほど毒性が強くなり<sup>3-6</sup>、また、生物分解性が低下するといわれている<sup>7</sup>。イオン液体は水に溶けやすく、水中に溶解したイオン液体を分離・除去することは容易ではない。水環境中へ放出された場合の環境影響が懸念されている。

筆者らは、イオン液体の一種 bmimCl を構成する陽イオン bmim<sup>+</sup> のオゾンによる分解について検討し、オゾンとの反応によって bmim<sup>+</sup> の分解が可能であることを実験により確認したほか<sup>8</sup>、量子化学計算により得られる構造情報をもとに bmim<sup>+</sup> とオゾンとの初期の反応機構について考察し、イミダゾール環の C=C 結合へオゾンが付加することで環の開裂が生じる可能性等を示してきた<sup>9,10</sup>。

先に述べたようにイオン液体は一般に側鎖としてアルキル鎖を有する。アルキル鎖は一般に疎水的で、長いほど疎水的な性質が強まると言われている。bmim<sup>+</sup> はイオンであるため全体としては親水性であるが、下図に示すように 4 つの炭素原子を有するブチル基を有し、部分的には疎水的であると考えられる。鎖状構造を有し内部で親水的・疎水的な部分を有する分子は、水中でミセルのような集合体を形成する場合がある。もし集合体を形成しているならば、単体で存在している場合に比べオゾンとの反応性 (速度) が低下するこ

とが予想される。そこで、本研究では、水中での **bmim**<sup>+</sup> の存在状態を把握することを目的に分子動力学 (MD) シミュレーションを実施し、オゾンとの反応に与える影響について考察した。

## 2. 解析方法

### 2.1 対象とした化学物質

本研究では、イオン液体のうち 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (**bmimCl**) を構成する **bmim**<sup>+</sup> を対象物質とした。**bmimCl** は陰イオンとして塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>)、陽イオンとしてイミダゾール環にメチル基 (-CH<sub>3</sub>) とブチル基 (-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) を有する **bmim**<sup>+</sup> とで構成される。

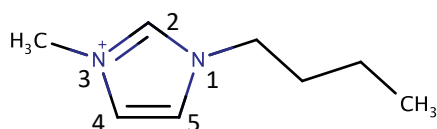


図-1 **bmim**<sup>+</sup> の構造

### 2.2 分子動力学シミュレーション

**bmim**<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>、ならびに水分子を配置した 3 次元空間における分子・イオンの挙動を分子動力学法により計算した。計算は Gromacs (Ver.5.0.7)<sup>11,12</sup> を、そのインターフェースとして Winmostar (Ver.10.8, X-Ability Co. Ltd., Tokyo, Japan, 2021) を使用した。系の温度を 25 °C、圧力を 1.0 bar とし、平衡化計算 (エネルギー極小化、温度一定、温度・圧力一定) により安定した状態を作成したのち、本計算 (温度・圧力一定) を実施、この結果を解析に使用した。計算に必要な **bmim**<sup>+</sup> 内の電荷分布は Gaussian 09<sup>13</sup> を使用して計算した (mp2/6-311G(d,p)//b3lyp/6-311G(d,p), SMD/water)。分子動力学計算のための力場は、イオンには OPLS-AA/L、水には SPC/E を使用した。**bmimCl** と水の分子数比を 100:0、1,000:100、100:1,000、100:10,000 の 4 通りに変化させ計算を行い、図-1 中 1 番の位置にある N と他の分子にある同じ位置の N との動径分布関数を求めた。

## 3. 結果および考察

図-2 に計算により得られた **bmim**<sup>+</sup> 内の電荷分布を示す。図では H を省略し、H が持つ電荷は隣接する C または N に合算して示している。2 個の N は約 -0.42 のマイナスの電荷を帯びている。イミダゾール環およびそれに隣接する側鎖上の C がプラスの電荷を有し、**bmim**<sup>+</sup> は全体では +1 の電荷となる。ブチル基の先端の 3 つの C では +0.004 ~ +0.023 とほとんど電荷を持たないことが計算の結果からも確認された。

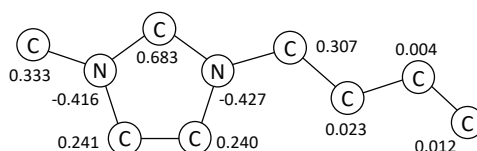


図-2 **bmim**<sup>+</sup> 内の電荷分布

C、N に結合した H の電荷は C、N に合算

動径分布関数の結果を図-3 に示す。動径分布関数は始点 (本研究では図-1 中 1 番の位置にある N) からどの距離に対象 (同、他の分子にある同じ位置の N) が存在するかを、空間内の平均密度に対する比として示したもので、1 だと空間内の平均と同程度の量が存在することを表す。純粋な **bmimCl** (図中 100:0) では、0.87 nm において最大 (1.30) となる明確なピークが確認された。しかし、水の割合が高まるにつれピークは不明確となり、**bmimCl** の濃度が希薄になるほど **bmim**<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup> が水分子に囲まれ分散した状態となると考え

られた。我々の実験ではbmimCl濃度を0.1 mMとしていた<sup>8</sup>が、この程度の濃度であればbmim<sup>+</sup>の集合体は形成されず、オゾンとの反応に対する影響はないと考えられた。

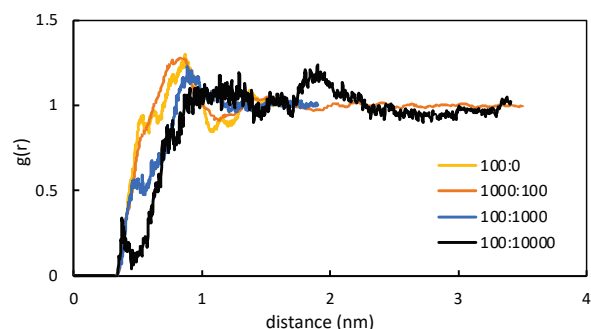


図-3 動径分布関数の結果  
図中の比は、bmimCl:H<sub>2</sub>Oを表す

#### 参考文献

- 1 Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry* 4, 73–80 (2002).
- 2 Pham, T. P., Cho, C. W. & Yun, Y. S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Wat Res* 44, 352–372 (2010).
- 3 Pham, T. P., Cho, C. W. & Yun, Y. S. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: a review. *Water Res* 44, 352–372 (2010).
- 4 Huddleston, J. G., Visser, A. E., Reichert, W. M. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* 3, 156–164 (2001).
- 5 Ranke, J., Mölter, K., Stock, F. et al. Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 58, 396–404 (2004).
- 6 Romero, A., Santos, A., Tojo, J. et al. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. *J. Hazard. Mater.* 151, 268–273 (2008).
- 7 Wells, A. S. & Coombe, V. T. On the freshwater ecotoxicity and biodegradation properties of some common ionic liquids. *Organic Process Research & Development* 10, 794–798 (2006).
- 8 永禮英明, 野村洋平, 南方大輔 et al. in 日本オゾン協会第25回年次研究講演会. 65–68 (2016).
- 9 永禮英明, 南方大輔, 水野忠雄 et al. in 日本オゾン協会第26回年次研究講演会. 117–120 (2017).
- 10 永禮英明, 南方大輔, 水野忠雄 et al. in 日本オゾン協会第27回年次研究講演会. 93–96 (2018).
- 11 Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B. et al. GROMACS: fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* 26, 1701–1718 (2005).
- 12 Abraham, M. J., Murtola, T., Schulz, R. et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX* 1–2, 19–25 (2015).
- 13 Gaussian 09, Revision D.01 (Wallingford, CT, 2013).