

【序】近年、赤外分光法を用いた様々な水和核の周りの水和構造の解明が進められて来た。凝集系における溶質と水分子との相互作用は、しばしば親水的相互作用と疎水的相互作用に分類される。これまでのクラスターを用いた水和構造研究の多くは、水素結合能を持つ OH 基, NH 基, 芳香環を含む化合物, あるいは静電的な相互作用により水分子を束縛する金属原子やイオンのような親水性の水和核が対象とされていた。しかしながら, 疎水的な相互作用を示す分子やイオンを水和核とするクラスターについての水和構造の研究はほとんど行われていない。最近 Yamakata らは, 水溶液中で金属イオンやテトラアルキルアンモニウムイオンが電極表面に接近する際のイオン周囲の水和構造の変化を研究し, 水和構造の破壊の挙動が, イオンコアが親水性か疎水性かによって大きく異なることを見出している[1]。このように, 疎水性イオンコア周りの水和に関する分子レベルの水和構造の解明は非常に興味を持たれる。そこで, 本研究では疎水性イオンをコアとする水和クラスターイオンの生成と, 赤外分光による構造解析から, 微視的な水和構造に対する新たな知見を得ることを目的とした。

【実験】本研究では, Yamakata らの研究にならって, アルキル鎖の長さで親水性から疎水性へ性質が変わるテトラアルキルアンモニウムイオンを水和核とする水和クラスターを対象とした。凝集系の研究では, テトラメチルアンモニウム (TMA) イオンは親水性であるのに対し, テトラプロピルアンモニウム (TPA) イオンよりも大きなイオンは疎水性になり, テトラエチルアンモニウム (TEA) イオンは中間の性質を示すとされている。本研究ではこれら 3 種類のイオンの水和クラスターをエレクトロスプレーイオン化法により生成した。試料にはそれぞれの臭化物塩の水溶液 (0.5 mM) を用い, 1 kV の電圧をかけた内径 30  $\mu\text{m}$  のスプレーチップに, 流速 1  $\mu\text{l}/\text{min}$  で試料を流してスプレーとした。質量スペクトルの測定にはタンデム型の四重極質量分析装置を用いた[2]。

### 【結果考察】

#### 質量スペクトルの測定

図 1 に, 本研究で得られた 3 種類の水和クラスターイオンの質量スペクトルを示した。いずれのイオンの場合も 20 個以上までの水和クラスターの信号が観測されている。現在のところ, 水和クラスターの相対強度は生成条件やイオンレンズ等の電圧設定条件に依存し, 測定によって異なる場合がある。従って, 図 1 に示した強度分布から魔法数のような議論は現段階ではできない。今後条件の検討を重ね, 信頼性の高い質量スペクトルの測定を行う必要がある。しかしながら, アルキル鎖をメチル基からプロピル基へ伸ばしていくと, 水和していない裸のイオンに対する水和クラスターイオンの相対強度が減少していくことは確認された。この傾向はアルキル鎖が長くなると親水性から疎水性へ性質を変えることに対応しているものと考えられる。

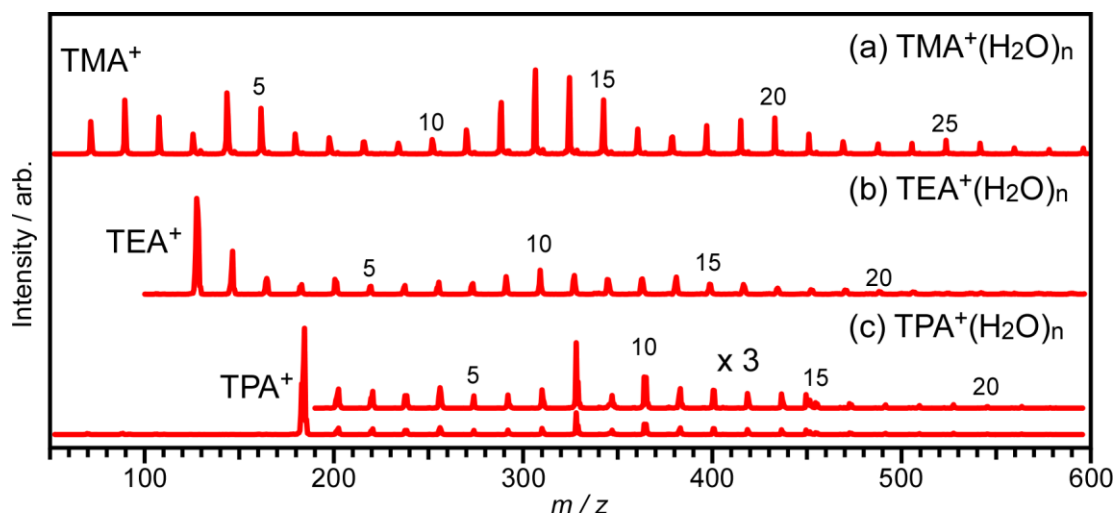


図1. (a) TMA, (b) TEA, および(c) TPA水和クラスターの質量スペクトル

### DFT 計算による水和構造の検討

赤外分光測定に先立ち、DFT 計算により水和構造を検討した。計算は M05-2X/6-31++G(d,p) レベルで行った。TMA の場合の結果の一部を図 2 に示した。TMA に 1 個目の水が配位する場合は、図 2(a)のようにメチル基の間から N<sup>+</sup>イオンを見込むように水が酸素原子を向けて配位する構造が最安定であり、そのとき N<sup>+</sup>原子と水分子の O 原子の距離は 3.58 Å であった。2 個目の水分子の配位は、直接 2 個の水が TMA に配位する構造(b)よりも水同士で水素結合を作る構造(c)の方が 1.3 kcal/mol 安定であった。水が 3 個までは TMA が水クラスターと結合しているような構造が安定になる。水が 4 個になると(d)のように直接配位した 2 個の水を水素結合で橋掛けする構造が安定構造として得られることから、水が増えていくと TMA を取り囲むような構造が現れることが期待される。現在、大きなサイズや TEA, TPA についても検討を進めている。

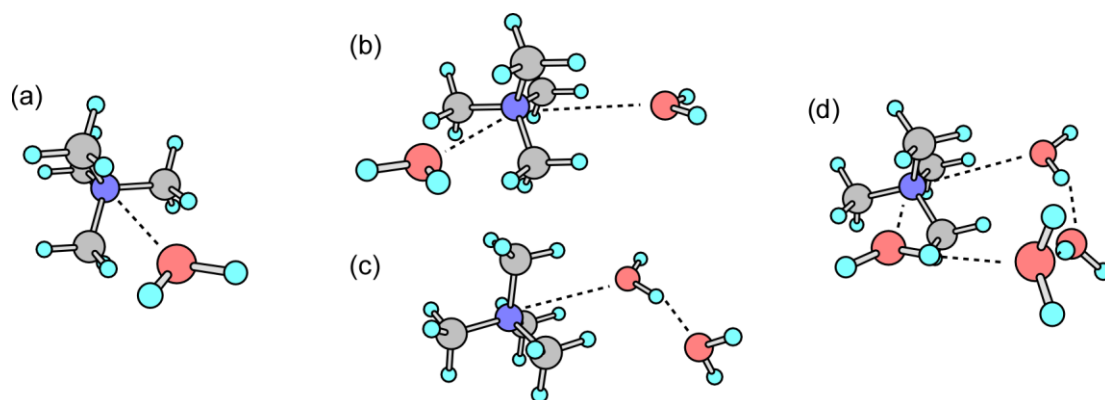


図2. TMA-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>の最適化構造

講演では、赤外スペクトルの測定結果も併せて、疎水性イオンコア周りの水和構造について議論する。

#### 【文献】

[1] Yamakata and Osawa, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1487 (2010).

[2] Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **113**, 8169 (2009); Fujihara et al. *J. Phys. Chem. A* **112**, 1457 (2008).