

イオンによる水の液体構造変化：
 近赤外分光法によるホフマイスターシリーズの機構検討
 (東農工大・農) 福原 亘治, 内田 考哉, 吉村 季織, 高柳 正夫

Variation of liquid structure of water on dissolution of ions:
 Investigation of Hofmeister series by near-infrared spectroscopy
 (Tokyo Univ. Agricult. & Technol.)

Koji FUKUHARA, Naruya UCHIDA, Norio YOSHIMURA, Masao TAKAYANAGI

【諸言】ホフマイスターシリーズとは、タンパク質を塩析させる能力が大きな順番にイオンを並べた列であり、離液系列とも呼ばれる。陰イオン、陽イオン（一価）のそれぞれについて、
 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^- > \text{SCN}^-$



という順番が提示されている¹⁾。系列の左方のイオンは、タンパク質に対してより大きな塩析能力を持つ。右方のイオンは塩析能力が小さく、塩溶効果を持つとも言われている。イオンの種類により塩析の能力が異なる理由として、①溶けているイオンの種類によって水の液体構造が変化する、②イオンの種類によってタンパク質との相互作用が異なる、という二つの考え方があって、どちらが正しいかは明確になっていない。そこで本研究では、塩を溶かすことで水の水素結合がどのように変化するかを近赤外分光法により調べた。水の近赤外吸収スペクトルには、水素結合した OH と水素結合していない OH による吸収の双方が観測される。塩を溶かしたときに、これらの吸収がどのように変化するかを調べることにより、種々のイオンがそれぞれ水の液体構造をどのように変化させるかについての情報を得ることを目指した。

【実験】近赤外吸収スペクトルは、近赤外分光光度計 (BRUKER, MPA, 分解能 8 cm^{-1} , 積算 32 回) により、光路長 1 mm のキャップ付き石英セルを用いて測定した。試料の温度 (室温 $\sim 70^\circ\text{C}$) は、分光計が内蔵する温度調節器により一定とした。

陰イオン、陽イオンの効果をそれぞれ調べるために、陽イオンが共通の塩 [炭酸ナトリウム (Na_2CO_3), 硫酸ナトリウム (Na_2SO_4), 塩化ナトリウム (NaCl), ヨウ化ナトリウム (NaI), チオシアン酸ナトリウム (NaSCN) など] および陰イオンが共通の塩 [硝酸リチウム (LiNO_3), 硝酸ナトリウム (NaNO_3), 硝酸カリウム (KNO_3), 硝酸ルビジウム (RbNO_3), 硝酸セシウム (CsNO_3) など] をさまざまな濃度の水溶液 [イオン交換水 ($3 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上) を使用] として、近赤外吸収スペクトルを測定した。

【結果と考察】図 1 に、純水の OH 伸縮振動の倍音領域の近赤外吸収スペクトルの温度変化を示した。温度を上昇させると、低波数側の水素結合した OH によるバンド強度が減少し、低波数側の水素結合した OH によるバンド強度が増大する。液体の水には、水素結合をしていない水分子から、最大 4 つの水素結合をした水分子まで、多種多様な水素結合をした水分子が存在する²⁾。しかし近赤外吸収スペクトルの温度変

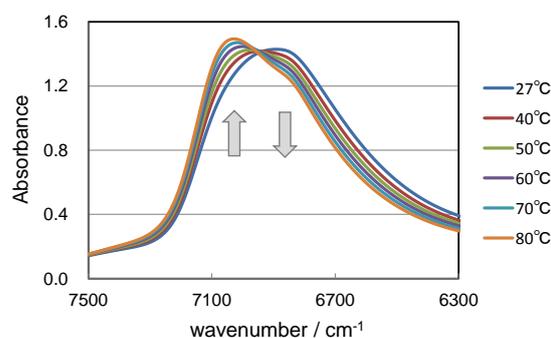


図 1 水の近赤外吸収スペクトルの温度変化

化を見る限りでは、等吸収点が観測されることから考えて、水中の分子種を大きく2種（おそらく、水素結合した水分子としていない水分子の2種）に分けることが可能である。水中に2種の分子種しか存在しないとは考えられないが、例えば温度を変化させても多様な水素結合をした水の存在比が常にほぼ一定であると仮定すれば、この変化を説明することは可能である。しかし、そのこの仮定の正否に関する直接的な証拠は示されていない。

図2に、さまざまな濃度の炭酸ナトリウム水溶液とチオシアン酸ナトリウム水溶液の近赤外吸収スペクトルを重ねて示した。塩を溶かすことによる水の密度変化の補正をしていないので、吸収強度が濃度により変化している。強度の変化と共に、極大波数が変化することが見られた。炭酸ナトリウム〔図2(a)〕では、塩を溶かすにしたがって、吸収極大が低波数にシフトした。これは、水分子の水素結合が進んだことを示している。一方、チオシアン酸ナトリウム〔図2(b)〕では、濃度の増加に伴い吸収極大が高波数にシフトした。これは、水の水素結合の切断が進み、水素結合していない（あるいは水素結合の程度が低い）水分子が増加したことを示している。この要旨の冒頭に示したホフマイスター

シリーズの左方のイオンは水を構造化（水素結合を増進）し、右方のイオンは自由水を増やす（水素結合を切断する）性質を持つといわれている。今回測定した近赤外吸収スペクトルは、このことを支持している。すなわち、炭酸ナトリウム以外にも、ホフマイスターシリーズ左方にある陰イオンを含む硫酸ナトリウムなどを溶かすと水の吸収バンドは低波数にシフトし、右方にある陰イオンを含むヨウ化ナトリウムなどを溶かすと高波数にシフトすることが見出された。このように、塩を溶かすことにより液体の水のなかの水素結合の様子が変化することが、近赤外吸収スペクトルの測定により明確に示された。また、塩を溶かしたときと温度を変化させたときで水の吸収スペクトルの変化の様子が異なることから、水の吸収スペクトルが3つ以上の成分からなることもわかる。

図3は、種々の塩を溶かした水溶液について80℃で測定した近赤外吸収スペクトルである。異なる塩を溶かしても吸収極大波数が大きく変化しないことが見出された。この結果は、塩の種類によってスペクトルがシフトする低温（27℃）での測定結果と対照的である。80℃では、多くの水分子が水素結合をしていない。測定結果は、水素結合をしていない水分子に対するイオンの効果が大きくないことを示していると考えられる。しかし、詳細に見ると80℃でも溶かす塩の種類によってわずかの吸収極大波数がシフトをしていることがわかった。その原因（例えばイオンと水分子の直接の相互作用）についての考察がさらに必要である。

1) Y. Zhang, P. S. Cremer, *Current Opinion in Chem. Biol.* **10**, 658 (2006). 2) H. Maeda, Y. Ozaki, M. Tanaka, N. Hayashi, T. Kojima, *J. Near Infrared Spectrosc.*, **3**, 191 (1995).

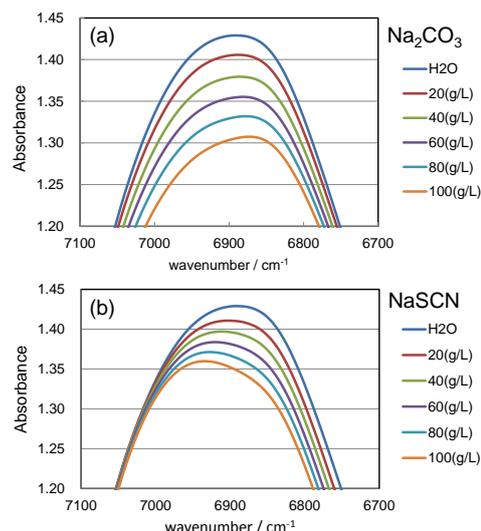


図2 炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) とチオシアン酸ナトリウム (NaSCN) の水溶液の近赤外吸収スペクトル (27℃)

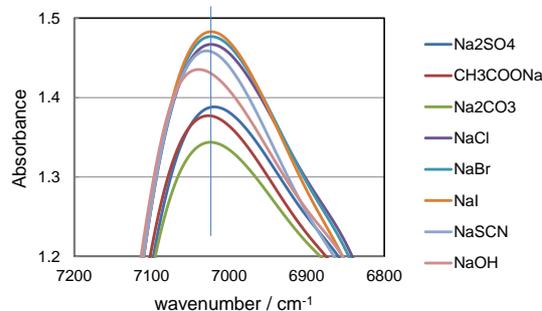


図3 種々の塩の水溶液の近赤外吸収スペクトル (1 mol L⁻¹, 80℃)