

4B09

ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法による帯電した界面の水構造の研究: ホフマイスター系列塩効果

(理研 田原分子分光) 二本柳聡史、山口祥一、田原太平

Water Structure at charged Interfaces Studied by Heterodyne-detected VSFG Spectroscopy: Hofmeister Series Salt Effect

(Molecular Spectroscopy Lab., RIKEN) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi and T. Tahara

【序】

たんぱく質の溶解度に及ぼす塩効果の序列はホフマイスター系列として知られている。この系列はたんぱく質の塩析のみならず、酵素活性のような複雑な生体機能から界面活性剤の臨界ミセル濃度のような単純な物性にいたるまで非常に多くの溶質の多様な物性に共通している。そのためホフマイスター系列を理解することは生物物理および物理化学の広範な学問領域において非常に重要である。しかしながら、その重要性にもかかわらず、また膨大な数の巨視的研究がなされてきたにもかかわらず、その微視的なメカニズムについてはほとんどわかっていない。ホフマイスター塩効果は微視的には界面（たんぱく質／水溶液、界面活性剤／水溶液）の問題として捉えることができる。従って、溶質分子と共存イオンおよび溶媒である水の三者がなす界面の分子構造を理解することがホフマイスター塩効果の理解にとって本質的に重要である。

界面選択的な振動分光法である振動和周波発生 (VSFG) 分光法は界面の水を選択的に観察する方法として広く用いられている。さらに我々が開発したマルチプレックスヘテロダイン検出 VSFG (HD-VSFG) 分光法を用いると、非線形感受率 ($\chi^{(2)}$) の二乗を計測する従来法と異なり、 $\chi^{(2)}$ に対して線形なスペクトルを直接かつ比較的短時間で測定することができる^{1,2}。 $\chi^{(2)}$ スペクトルの虚部 ($\text{Im}\chi^{(2)}$) は振動共鳴を直接反映し、さらに二乗による変形がないため、複雑な水のスペクトルの解析をする上で特に有利である²⁻⁵。今回、我々は HD-VSFG 分光法を用いて、正および負に帯電したイオン性界面活性剤単分子膜と種々の塩水溶液の界面における水の構造とホフマイスター系列との関係を調べた。

【実験】 HD-VSFG の光学配置は以前報告したものと同一である。和周波光、可視光、赤外光はそれぞれ、s-, s-, p-偏光である。カチオン性界面活性剤として cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTA^+Br^-)、またアニオン性界面活性剤として sodium dodecylsulfate (Na^+DS^-) を用いた。これらの界面活性剤の臨界ミセル濃度の塩効果はホフマイスター系列に従うことが知られている⁶。溶媒は重水 (NMR 用 99.9%) で希釈した水 ($\text{HOD-D}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O}:\text{HOD}:\text{D}_2\text{O}=1:8:16$) を用いた。

【結果と考察】

図1にカチオン性の CTA^+ 単分子膜と種々のナトリウムハライド塩を含む $\text{HOD-D}_2\text{O}$ 溶液の界面の OH 伸縮領域の $\text{Im}\chi^{(2)}$ を示す。図1の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3100 から 3600 cm^{-1} の広範囲に渡って負のブロードな OH バンドを示す。バンドが負符号を持つのは信号を与えている界面の水分子が

平均して水素を下向きに配向していることに由来する。バンドの強度は F^- を含むものが一番大きく、 Cl^- , Br^- , I^- の順で小さくなる。これはサイズの大きなハライドほど CTA^+ 界面によく吸着し電気二重層を薄くするためと考えられる。特に I^- を含む場合は水の OH バンドがほとんど強度を持たず、この界面におけるイオンの吸着が主として接触吸着であることを示唆している。また、 CTA^+ 界面の OH バンド強度に見られるハロゲンの序列はホフマイスター系列と完全に一致している。従って、アニオンのホフマイスター系列は CTA^+ 界面におけるアニオンの吸着力に起因すると考えられる。この結論は Cremer らが行った従来型の VSFG の研究結果と一致している⁷。

一方、図2に示す負に帯電した DS^- 単分子膜界面におけるカチオンの効果は上述のアニオン効果とは異なる。ここで、図2の OH バンドが正の符号を持つのは負に帯電した界面において水分子が水素を上向きに配向していることを示す。重要な実験事実として、 OH バンドの強度はカチオンのホフマイスター系列と一致しない。また、いずれのカチオンに対しても OH バンドが観測されたため、 DS^- 単分子膜界面におけるカチオンの吸着は非接触であると考えられる。従って、カチオンのホフマイスター系列の起源は界面とカチオンの接触吸着による直接的な相互作用ではありえない。一方、 OH バンドの重心を求めると Tetramethylammonium⁺, Cs⁺, Li⁺, Mg²⁺の順に高波数にシフトし、界面の水の水素結合強度の低下を示した。この序列はカチオンのホフマイスター系列と一致する。従って、 DS^- 界面における水の水素結合構造とホフマイスター系列には明確な相関があることが強く示唆された。以上から、ホフマイスター系列は、①界面と対イオンが接触吸着する場合はその吸着力(会合定数)、②界面とイオンが接触吸着しない場合は、界面の水の水素結合構造、これら2つの因子により決定されていると考えられる。

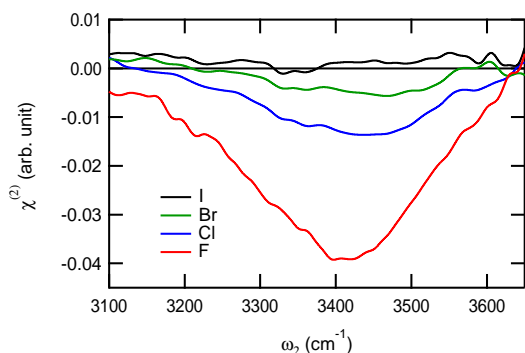


図1. 空気/ CTA^+ 単分子膜/0.5M ナトリウム塩水溶液界面の $Im\chi^{(2)}$ スペクトル。(赤線) NaF、(青) NaCl、(緑) NaBr、(黒) NaI。

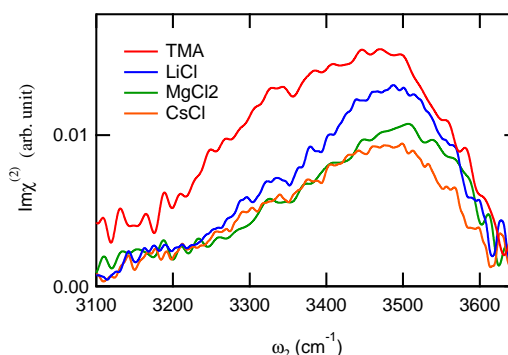


図2. 空気/ DS^- 単分子膜/0.5M クロライド塩水溶液界面の $Im\chi^{(2)}$ スペクトル。(赤線) Tetramethylammonium Chloride、(青) LiCl、(緑) MgCl、(オレンジ) CsCl。

References ;

- (1) Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 101102.
- (2) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 204704.
- (3) Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6867.
- (4) Nihonyanagi, S.; Ishiyama, T.; Lee, T.-k. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16875.
- (5) Mondal, J. A.; Nihonyanagi, S.; Yamaguchi, S.; Tahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7842.
- (6) Ivanov, I. B.; Slavchov, R. I.; Basheva, E. S. *et al. Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, *168*, 93.
- (7) Chen, X.; Yang, T.; Kataoka, S.; Cremer, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12272.