

2C02

テラヘルツ分光で観たタンパク質の水和のイオン効果

(筑波大学数理物質系) ○服部利明, 青木克仁, 白木賢太郎

**Ion effects on hydration of protein observed by terahertz spectroscopy
(Univ. Tsukuba)** ○Toshiaki Hattori, Katsuyoshi Aoki, Kentaro Shiraki

【概要】タンパク質水溶液に各種のイオンを添加することで、タンパク質の溶解度や安定性が変化することはよく知られており、その効果の大きさによってイオンを並べたものがホフマイスター系列 (HS) である。水和により水分子のダイナミクスが遅くなると、テラヘルツ分光で得られる水溶液の吸収係数が小さくなる。この方法により、我々は、タンパク質の水和の観点から HS の機構を理解することに成功した。それによると、硫酸イオンなどの構造形成イオンは水和水の水素結合ネットワークを破壊することで、タンパク質周辺の水分子の動きを速くするとともにタンパク質を安定化し、構造破壊イオンは水和水の水素結合ネットワークを強め、タンパク質周辺の水分子の動きを遅くするとともにタンパク質を不安定化する。

【実験】精密テラヘルツ時間領域分光測定[1]により、球状タンパク質であるニワトリ卵白リゾチーム (HEWL) の水溶液（濃度 200mg/mL），いくつかのアンモニウム塩水溶液、およびそれらの混合溶液の吸収スペクトルの塩濃度依存性を測定した。試料セルの厚さは 100 μm であり、透過配置で測定をおこなった。それぞれの水溶液の密度も同時に測定して吸収係数に対する塩水溶液の寄与を見積り、それを測定結果から差し引くことで、HEWL の吸収と水和による吸収の減少の効果のみを抜き出すことができる。すべての測定は、HEWL の沈殿、変性の生じない塩濃度の範囲でおこなった。

【結果と考察】すべての溶液で、試料溶液の吸収係数は、塩濃度にほぼ比例して変化した。1 THz における結果を Fig.1 に示す。塩水溶液では ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を除いて) 塩の種類によらない結果が得られたが、HEWL 塩混合水溶液では、塩に依存する結果となった。これは、陰イオンの種類と濃度により、HEWL 周囲の水のダイナミクスが変化したことによると考えられる。すなわち、硫酸イオンのような構造形成イオンはタンパク質周辺の水分子の動きを速くし、チオシアノ酸イオンのような構造破壊イオンは水分子の動きを遅くすると結論づけられる。Fig.2 の水溶液の寄与を除いた差スペクトルからも、塩がその種類によって、タンパク質周辺の水の動きを速めたり遅くしたりすることが分かる。この結果は、Collins [2]の水素結合ネットワークに基づいたモデルによる予測と一致しており、陰イオンのバルク水と水和水のダイナミクスに対する影響が反対であることを示している。

タンパク質に対する HS イオンの重要な効果は、タンパク質の溶解度と安定性への影響である。溶解度に対してはタンパク質の表面電荷の正負により、HS の効果の順

序が反転するが、このことはイオンによる静電遮蔽の効果によって説明できることが知られている。それに対してタンパクの安定性では順序の逆転は起こらず、これは本研究で観測された水和水のダイナミクスの観点で理解できる。

本研究の結果は、水溶液において、水和が溶質分子の性質に与える影響を正しく理解するためには、水和の多彩な側面を区別して把握することが必要であることを示している。

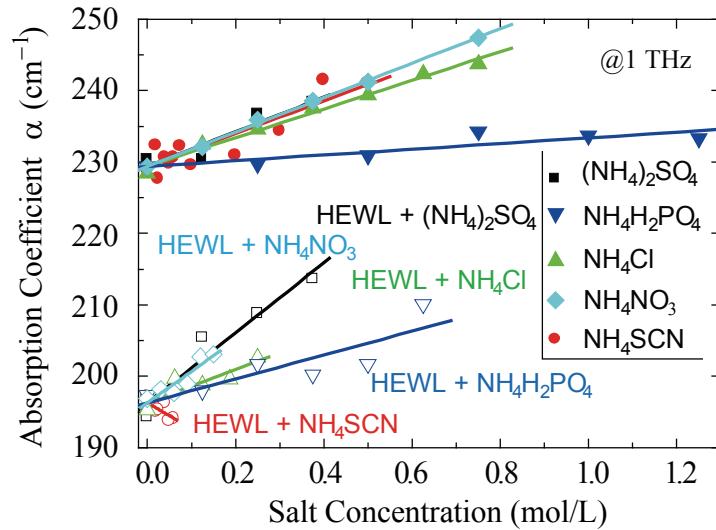


Fig. 1 Salt concentration dependence of absorption coefficient of protein-salt mixed aqueous solutions at 1 THz.

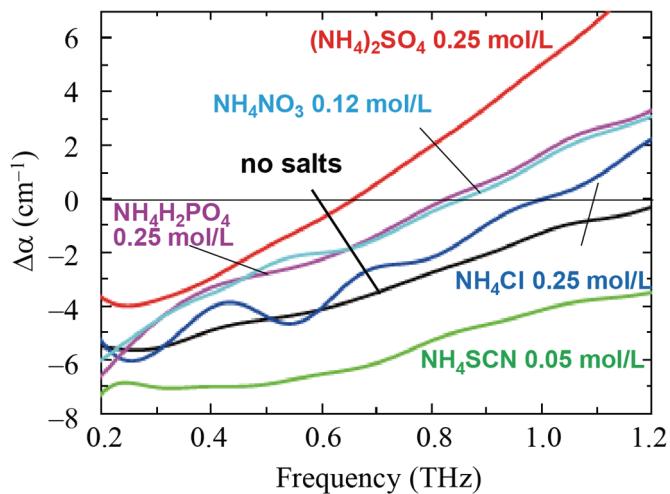


Fig. 2 Difference spectra obtained by subtracting solvent absorption contribution from measured absorption coefficient.

- [1] K. Aoki, K. Shiraki, and T. Hattori, Appl. Phys. Lett. **103**, 173704 (2013).
- [2] K. D. Collins, Methods **34**, 300 (2004).

軟 X 線吸収分光法と赤外分光法による液体ベンゼンの分子間相互作用の 温度変化の観測

(分子研,¹ 総研大,² 岡山大,³ ベルリン自由大⁴) ○長坂将成,^{1,2} 湯沢勇人,¹ 望月建爾,^{1,3} Eckart Rühl,⁴ 小杉信博^{1,2}

Molecular interactions of liquid benzene studied by temperature dependent soft X-ray absorption and infrared spectroscopies

(IMS,¹ SOKENDAI,² Okayama Univ.,³ FU Berlin⁴) M. Nagasaka,^{1,2} H. Yuzawa,¹ K. Mochizuki,³ E. Rühl,⁴ and N. Kosugi^{1,2}

【序】

軟 X 線吸収分光法(XAS)は元素選択的に液体の局所構造を調べることができる有用な手法である。我々はすでに超高速ジェット法により生成したベンゼンクラスターの C-K XAS を測定して、C 1s → π* ピークのガスからのエネルギーシフトを求めて、その局所構造を議論した[1]。更に、真空中で Ru(0001)表面に成長させた固体ベンゼンの C-K XAS も測定して、その局所構造を調べた[2]。しかし、液体ベンゼンの局所構造は調べられていない。最近、我々は透過法 XAS のための液体セルを開発した[3]。本研究では、この液体セルを用いて、異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS を測定して、C 1s → π* ピークの変化からその分子間相互作用を明らかにする。また、この液体セルを赤外分光(IR)測定にも適用して、液体ベンゼンの IR スペクトルから、面内振動と環振動の温度変化を調べる。以上の結果を分子動力学計算(MD)の結果と比較することで、異なる温度の液体ベンゼンの分子間相互作用を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】

XAS 測定は分子研 UVSOR-III の軟 X 線ビームライン BL3U に、透過法 XAS 測定のための液体セルを接続して行った。液体層は 2 枚の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で挟むことにより作成して、その周りを流通する常圧のヘリウム圧を制御することで、その厚さを 20 nm – 2000 nm の範囲で調整可能である[3]。XAS 測定は液体層を透過した軟 X 線を検出することにより行った。

IR 測定は日本分光製 FT/IR-6300 の外部に赤外光を集光する真空槽を設置して、その後ろに液体セルを設置した。液体層は 2 枚の Si₃N₄ 膜(100 nm 厚)で構成して、その周りの常圧ヘリウム環境と真空槽の間は ZnSe 窓で分けている。液体セルを透過した赤外光を MCT 検出器により、IR 測定を行った。

【結果と考察】

1. 液体ベンゼンの XAS 測定

図 1 に異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS スペクトルを示す。C 1s → π* ピークには(0, 0)遷移とその高エネルギー側に振動構造がみられる。また、ガス(G)、クラスター(C) [1]、固体(S) [2]のピーク位置も示す。図 2 に異なる温度の(0, 0)断熱遷移ピークの、ガスからのエネルギーシフトを示す。温度が上昇するほど、π* ピークは低エネルギー側にシフトする。25.3 °C の液体ベンゼンは 26 meV のエネルギーシフトであり、これは固体ベンゼン(55 meV)とベンゼンクラスター(70 meV)よりも小さい。

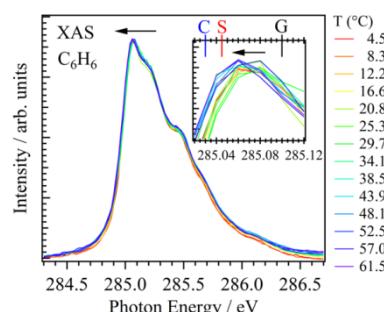


図 1. 異なる温度の液体ベンゼンの C-K XAS。ガス(G)、クラスター(C)、固体(S)のエネルギー位置も示す。

$C\ 1s \rightarrow \pi^*$ ピークのエネルギーシフトは、内殻励起により生成する一価イオンにより、周りの分子が誘起分極されることにより起こる赤方シフトと、 π^* 軌道と周りの分子との交換相互作用により起こる青方シフトのバランスにより決まる[4]。交換相互作用は短距離の相互作用である。そのため、固体ベンゼンにおいては、分子間の距離が遠いため、交換相互作用が弱くなり、液体に比べて低エネルギーシフトしたと考えられる。このことは、液体ベンゼンが高温になるほど、分子間の距離が遠くなり、低エネルギーシフトすることとも一致する。我々は異なる温度の液体ベンゼンのMD計算も行い、その動径分布関数から同様の傾向を見出した。

2. 液体ベンゼンのIR測定

液体ベンゼンの局所構造を詳細に調べるために、図3に示すように、XASと相補的な情報が得られるIR測定を行った。図3(a)にベンゼンの環振動(v_{19})、図3(b)に面内振動($v_5 + v_{17}$, $v_{10} + v_{17}$)の結果を示す。図4にそれぞれのピークの4.4 °Cからのエネルギーシフトを示す。環振動は温度変化がほとんどないが、面内振動は高温になるほど、低波数側にシフトするのが観測された。これはベンゼン環同士が液中で平行になるか、固体やクラスターのようにT字構造になるため、面内振動が温度変化による分子間相互作用の変化の影響を、大きく受けたためだと考えられる。更に、同じ面内振動でも $v_{10} + v_{17}$ 振動の方が $v_5 + v_{17}$ 振動よりも低波数シフトするのが観測された。図5にC₆D₆のIR測定から得られたピークシフトを示すが、 $v_{10} + v_{17}$ 振動がより大きく低波数シフトするのが分かる。これは v_5 振動が環全体で振動するのに対して、 v_{10} 振動が左右対称の振動をするためだと考えられる。ベンゼン同士がT字構造を取ると、容易に v_{10} 振動することが可能となる。

以上のように、IR測定における異なる振動モードから液体ベンゼンの分子間相互作用の温度変化が議論可能である。本講演では、XAS、IRスペクトルの結果とMD計算の結果を比較することにより、より詳細に液体ベンゼンの局所構造と分子間相互作用の温度変化を議論する予定である。

- [1] I. L. Bradeanu *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1906 (2006).
- [2] R. Flesch *et al.*, Phys. Chem. Chem. Phys. **14**, 9397 (2012).
- [3] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **177**, 130 (2010).
- [4] M. Nagasaka *et al.*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **183**, 29 (2011).

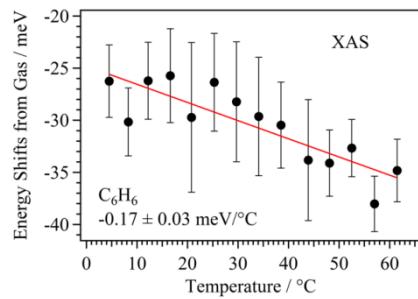


図2. $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ (0, 0)断熱遷移ピークのガスからのエネルギーシフトの温度依存性。

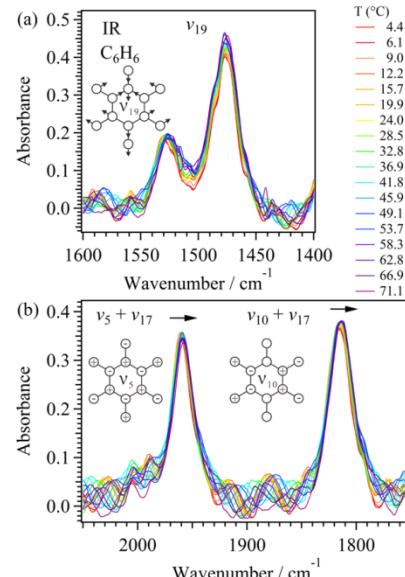


図3. 異なる温度の液体ベンゼンのIRスペクトル。(a) 環振動、(b) 面内振動。

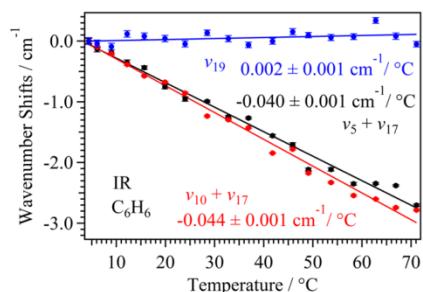


図4. 液体ベンゼンのIRピークの温度依存性。

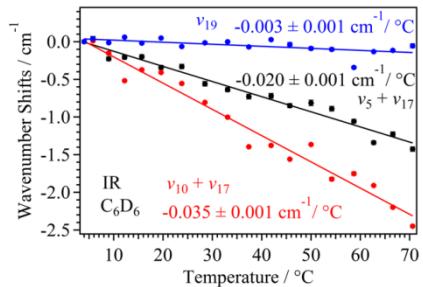


図5. C₆D₆のIRピークの温度依存性。

2C04

軟X線分光による溶液中の水分子の水素結合の研究

(理化学研究所 放射光科学総合研究センター)

○徳島 高

A spectroscopic study on the hydrogen bonding of water in solution by means of soft x-rays

(RIKEN SPring-8 Center)

○Takashi Tokushima

水素結合は、DNA やタンパク質などの生体分子がその構造、機能を維持するために重要な役割を果たし、液体の水や氷を作っている身近な相互作用のひとつである。水素結合を直接的に観測するのは難しいため、これまで、分子振動の変化を検出する方法や X 線回折による構造の情報から水素結合の研究が行われてきたが、近年、より直接的な軟 X 線を用いた電子状態観測手法による研究が可能になった。大気中では急速に減衰してしまう軟 X 線領域の光を用いた分光実験を液体において可能にしたのは、100nm 程度の厚さの薄膜を窓材として用い軟 X 線を直接、液体に照射して実験を行う溶液セルや真空中に液体を開口径数十 μm 程度のガラスキャピラリーなどから圧力をかけて噴出させる液体分子線を利用するなどの新しい実験技術である。このような、新しい技術の登場によって、近年、液体や溶液の研究が盛んになってきた。

Fig.1 に示したのは、SPring-8 BL17SU ビームラインにおいて 2003 年ごろに開発が開始された薄膜窓材を用いた液体フローセルである。化学反応中の電子状態観測を実現させたいと考えたため、開発が行われた装置は液体を送液することが可能な設計となっていて、薄膜窓材で真空と大気圧下の液体試料を仕切り、大気圧側で液体試料を送液するようになっている。

本発表では、液体フローセルを使った軟 X 線発光分光実験[1-3]によって得られた水の液体構造に関する新しい知見と、その研究によって明らかになってきた軟 X 線分光法の水素結合への敏感性を利用した、水と有機溶媒の混合系における水素結合に関する研究について発表を行う。

有機溶媒との相互作用による軟 X 線発光スペクトルの変化を調べるために行ったのが、Fig.2 に実験結果を示した有機溶媒中の水の

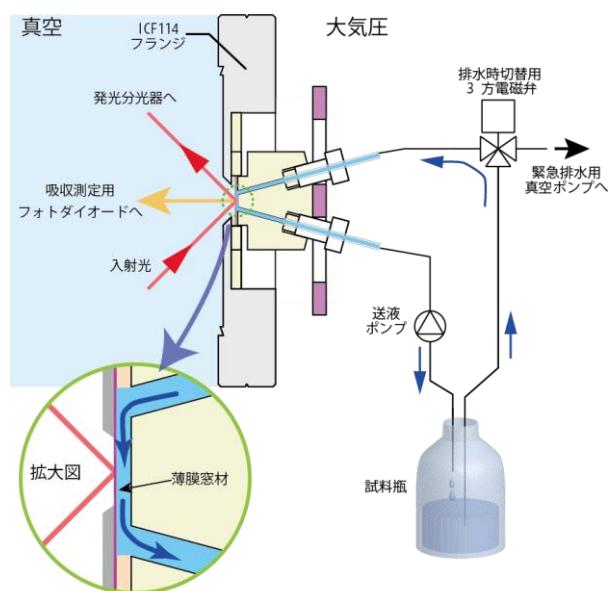


Fig.1 軟 X 線分光用液体フローセル断面図とポンプ等の周辺機器の配管図

研究である[6]。試料に重水を用いているのは、軟X線発光のピーク形状が軽水より細く、スペクトル解析が容易になるからである。水の電子状態を選択的に観測するため、有機溶媒には水との混和性が良く、なおかつ酸素を含まないものを選んでいる。酸素をふくまない溶媒を選ぶことで、酸素 1s 軟 X 線吸収と発光によって溶媒中の水分子の電子状態を選択的に観測することができる。

このようにして測定した、有機溶媒中の水の軟 X 線発光スペクトルを見ると、特にアセトニトリル、3-メチルピリジン中の水は、液体の水に特有の $1b_1$ ピークの分裂が消え、気体のスペクトルに近い 3 本ピークの構造になっていることが分かる。これは、有機溶媒中に分散することで水同士の水素結合が切断され水の液体構造がなくなったためである。このような希薄な系では水同士の相互作用の寄与が混ざってこないので、特定の相互作用による水分子の電子状態への影響を調べることが可能である。

本発表では、実験手法、実験装置および軟 X 線分光による液体の水の研究を紹介し、有機溶媒中の水に関する実験結果を元に水素結合による水分子の電子状態の変化について考察する。

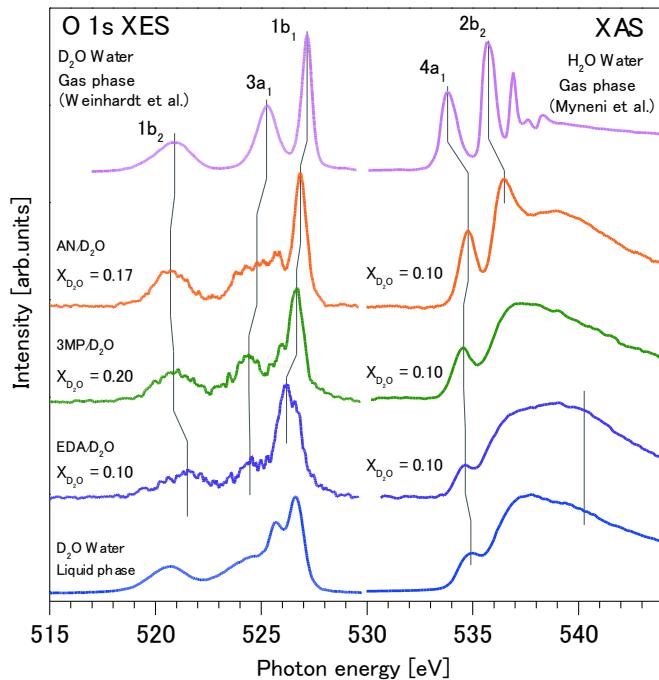


Fig.2 アセトニトリル(AN)、3-メチルピリジン(3MP)、エチレンジアミン(EDA)中の水(D_2O)の軟 X 線吸収、発光スペクトル。軟 X 線発光測定の励起エネルギーは 550eV の非共鳴の条件である。気体の水の軟 X 線発光(XES)は Weinhardt らが報告したもの[4]、軟 X 線吸収(XAS)については Myneni らによる報告[5]である。(参考文献[6]より転載)

- [1] T. Tokushima, Y. Harada, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Chem. Phys. Lett.* **460**, 387 (2008).
- [2] C. Huang *et al.*, *Proceedings of National Academy of Science*, 15214 (2009).
- [3] T. Tokushima, Y. Harada, Y. Horikawa, O. Takahashi, Y. Senba, H. Ohashi, L. G. M. Pettersson, A. Nilsson, and S. Shin, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **177**, 192 (2010).
- [4] L. Weinhardt, A. Benkert, F. Meyer, M. Blum, R. G. Wilks, W. Yang, M. Bar, F. Reinert, and C. Heske, *The Journal of Chemical Physics* **136**, 144311 (2012).
- [5] S. Myneni *et al.*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, L213 (2002).
- [6] T. Tokushima, Y. Horikawa, O. Takahashi, H. Arai, K. Sadakane, Y. Harada, Y. Takata, and S. Shin, *Physical Chemistry Chemical Physics* **16**, 10753 (2014).

2C06

S-イブuprofen／リドカイン混合物が水相で形成する複合体相の解析

(東京理大・薬¹, 東京理大薬 DDS 研究センター², 東京理大総研³)○片岡 洋¹, 塩野 香菜子¹, 建内 遼¹, 島田 洋輔^{1,2,3}, 後藤 了^{1,2,3},

Analysis of the complex phase formed by S-ibuprofen / lidocaine mixture in the water phase

(Faculty of Pharmaceutical Science, Tokyo Univ. Sci.¹, Center for Drug Delivery Res., Fac.

Pharm. Sci., Tokyo Univ. Sci.², Res. Inst. Sci. Tech., Tokyo Univ. Sci.³)○Hikaru Kataoka¹,

Kanako Shiono¹, Ryo Tateuchi¹, Yohsuke Shimada^{1,2,3}, Satoru Goto^{1,2,3},

【背景・目的】

近年開発された多くの医薬品候補は難水溶性のためバイオアベイラビリティ(BA)が低く、この性質の克服が大きな課題となっている。BA を上げるためにより多量の医薬品を服用することは副作用の頻度を増す一因となりうるため、溶解性の向上は重要な課題である。溶解性改善のために固体分散体、共融混合物、アモルファス化、ナノ化など多くの手法が検討されている。ここで、薬がどの条件において溶解性を変化させるかを見極めることは欠かすことができない。本研究は医薬品における溶解度のコントロールによる BA の向上を目的とし溶解性の変化要因を調査する。

従来、難水溶性薬物である消炎鎮痛薬のインドメタシン(IND)と局所麻酔薬のリドカイン(LID)は共融混合物を形成することで融解エンタルピーを減少させ溶解性を向上させることができて いる。¹⁾ 同様に難水溶性である消炎鎮痛薬の *S*-イブuprofen (*S*-IBU)と LID が共融混合物の形成による溶解度の上昇が期待される。*S*-IBU/LID 混合物に示差走査熱量測定(DSC)を行ったところ単一の共融点がない薬物の共融混合物としては独特的な相図が得られた。この混合物を pH 7.18 の緩衝液に加えたところ複合体相が見られた。このような特殊な融解挙動の混合物は溶解度を減少させたため、水相で形成される複合体相について解析した。

【方法】

様々なモル比にて *S*-IBU/LID 混合物を調製し DSC を用いて T-x 相図を作成した。また、この等モル混合物に対し ¹H-NMR、FTIR、レーザーラマン顕微鏡を用いて測定した。

試験管に pH 7.18 のリン酸緩衝液 (0.1 M Na-P₂) 5 mL に等モルの加熱融解させた *S*-IBU/LID 混合物を過剰量加え 0~120 h の間で HPLC を用いて *S*-IBU の溶解度を測定した。また、このとき形成された複合体相についても ¹H-NMR で測定した。

【結果・考察】 *S*-IBU/LID 混合物の DSC の結果から幅広い融解吸熱ピークが得られた。そこでこのピークの分離を行ったところ三つの独立したピークがみられ三段階の相転移が起きて

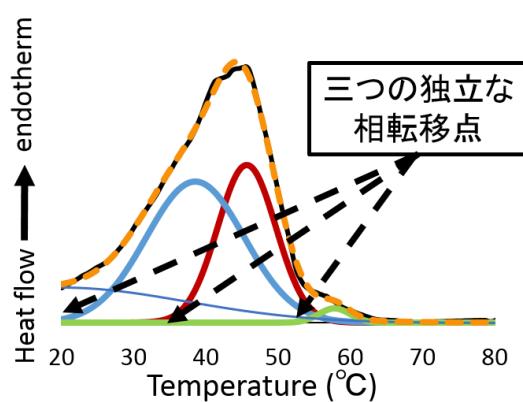


Fig.1. DSC から得られた *S*-IBU/ LID 混合物の融解吸熱ピークをガウス関数で分離

いることがわかった。(Fig.1)この相転移温度から作成した *S*-IBU/LID 相図は IND/LID 共融混合物の相図と異なる結果が得られた。(Fig.2.) この混合物においてどのような相互作用が融解につながるかを $^1\text{H-NMR}$ を用いて調べた結果、LID のアミドとアミン近傍のメチレンのプロトンのピークが高磁場にシフトしたことからこの独特な融解はこの二つの官能基が関与した分子間相互作用によるものだと考えられる。*S*-IBU/ LID 混合物の融解挙動についてさらに検討するため、接触させた *S*-IBU/ LID 混合物を FTIR で測定したところ LID のアミド-NH-に帰属される 768 cm^{-1} におけるピークの増大が見られた。したがって (Fig.1)にて丸で示した沿う転移は LID ではないかと考えられる。

加えてこの混合物の相転移をレーザーラマン顕微鏡で測定したところ LID の結晶が *S*-IBU の結晶を包み込むような形で融解するのが見られた。(Fig.3.)また、融解した液体と包まれた固体部分のラマンスペクトルを測定すると、液体から LID と類似したスペクトルが、固体から *S*-IBU と類似したスペクトルが得られた。この結果より *S*-IBU/ LID 混合物は包晶という現象を起こしながら融解すると考えられる。つまり、Fig.2.は 18°C の線において LID の界面で相転移がおこり下から 37°C の線ですべての LID が相転移し 48°C の線ですべての *S*-IBU が相転移することを表していると考えられる。

ここで、包晶を形成する *S*-IBU/ LID 混合物が共融混合物と同様に溶解度を向上させる機能があるかを確かめるために pH 7.18 のリン酸緩衝液における溶解度測定をしたところ *S*-IBU 単体よりも溶解度が約 2 倍下がることがわかった。この複合体相を $^1\text{H-NMR}$ で測定すると LID のアミドの-NH-と *S*-IBU のカルボニルの-OH においてピークの高磁場シフトが見られたことから、この複合体は水素結合で形成することがわかる。この結果から、*S*-IBU/ LID 混合物はそれぞれの成分よりも疎水性の複合体を水相で形成することが分かった。加えて、この複合体形成が *S*-IBU/ LID の溶解度を下げる要因となると考えられる。

【参考文献】

- Y. Shimada, S. Goto, H. Uchiyo, H. Hirabayashi, K. Yamaguchi, K. Hirota, H. Terada, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, 103, 664-665.

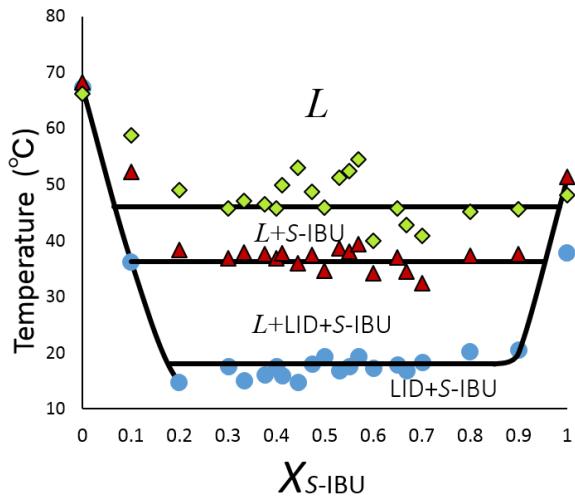


Fig.2. *S*-IBU/ LID 相図;三段階の相転移が起きていることを示す。



Fig.3. レーザーラマン顕微鏡による *S*-IBU/ LID 混合物が固相と液相に分離した状態の観察

2C07

誘起スメクチック相を示す 7CB/*n*-heptane 混合系の 7CB と *n*-heptane の配向性

(金沢大院・自然) ○熊谷 翼秀, 大橋 竜太郎, 井田 朋智, 水野 元博

Orientation of 7CB and *n*-heptane in 7CB/*n*-heptane system

exhibiting an induced smectic phase

(Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University)

○Yoshihide Kumagai, Ryutaro Ohashi, Tomonori Ida, Motohiro Mizuno

【序】

液晶は、温度転移型のサーモトロピック液晶と、濃度転移型のリオトロピック液晶に分類される。サーモトロピック液晶では分子の異方性が、リオトロピック液晶ではミクロ相分離が液晶相発現の鍵となる。4-alkyl-4'-cyanobiphenyl (*n*CB、*n* はアルキル鎖中の炭素数) は良く知られたサーモトロピック液晶物質である(Fig. 1)。*n* ≤ 7 では、ネマチック相(N)のみが液晶相として現れるのに対し、*n* ≥ 10 では、スメクチック A 相(SmA)のみが現れ、8 と 9 では低温側で SmA 相が、高温側で N 相が現れる。また、液晶相として N 相のみを示す 7CB に *n*-heptane を加えると、ミクロ相分離が促進され、SmA 相が発現する^[1]。7CB/*n*-heptane 二成分系の組成は、アルキル鎖の見かけの長さ *n** であらわされる^[2]。

$$n^* = 7 + \frac{7x}{1-x} \quad (1)$$

ここで *x* は、*n*-ヘプタンのモル分率である。7CB に *n*-heptane を加えていくと、*n**≈7.5 で SmA 相が現れ、*n**≈9 で SmA 相が消失する。出現する液晶相と *n** の関係は、nCB で出現する液晶相とアルキル鎖中の炭素数 *n* との関係とよく対応しており、サーモトロピック液晶である nCB の SmA 相の発現は、リオトロピック的であることが示された^[1]。

SmA 相発現について、より詳細に理解するためには、分子の配向性などのミクロな視点からの考察が必要である。液晶相において、分子の配向性は非常に重要な性質であり、7CB/*n*-heptane 二成分系で、サーモトロピック液晶である 7CB とリオトロピック性を与える *n*-heptane のそれぞれの分子の配向性は興味深い。NMR は、液晶での分子の局所構造と配向性を調べるのに有効な手段である。本研究では、²H, ¹³C NMR で 7CB/*n*-heptane 二成分系の分子の配向性を調べ、この系の相変化を議論した。

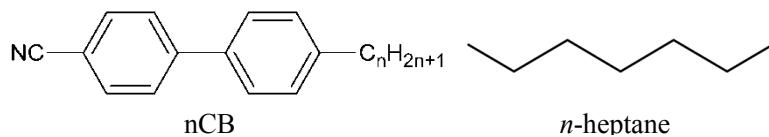


Fig. 1 Molecular structure of nCB and *n*-heptane

【実験】

測定試料は、*n*-heptane-*d*16 と 7CB を混ぜ合わせて調製した。²H, ¹³C NMR 測定は、JEOL ECA-300 分光器を使い、それぞれ 45.28 MHz と 74.18 MHz の共鳴周波数で行なった。²H NMR スペクトルは四極子エコー法で測定した。¹³C NMR スペクトルは、π/2 パルスの後、¹H デカップリングをしながら測定した。温度変化測定は降温過程で行なった。

【結果と考察】

^{13}C NMR の化学シフトは、分子が配向すると、等方性液体のときの化学シフトからずれる。この化学シフトのずれ $\Delta\delta$ を使い、分子の配向オーダー パラメーター S を次の式で求めることができる^[3]。

$$S = \alpha \cdot \Delta\delta + \beta \quad (2)$$

ここで、 α と β は経験的パラメーターである。式(2)を使い、7CB のビフェニル基の配向オーダー パラメーター $S_{7\text{CB}}$ を求めた。Fig. 2 に、 $n^* = 7.2$ 、 9.0 、 12 について $S_{7\text{CB}}$ を換算温度 $\tau = (T - T_{\text{IL}})/T_{\text{IL}}$ に対してプロットした。ここで T_{IL} は等方性液体から液晶相への相転移温度で、 $n^* = 7.2$ では 312 K 、 $n^* = 9.0$ では 291 K 、 $n^* = 12$ では 279 K である。 $S_{7\text{CB}}$ は N 相よりも SmA 相で高い値を示した。これは、SmA 相では比較的剛直なビフェニル基が集まり、配向性が高まったためだと考えられる。

n -heptane の配向性を表すオーダー パラメーター S' は、 ^2H NMR の四極子分裂幅 $\Delta\nu$ から次の式を使って求めた。

$$S' = \frac{2}{3} \frac{\Delta\nu}{(e^2 Q q / h)} \frac{1}{(3 \cos^2 \gamma - 1)/2} \quad (3)$$

ここで、 $e^2 Q q / h$ は四極子結合定数で、 γ は電場勾配テンソルの主軸と分子軸がなす角度である。低温での測定から、メチレン基では $e^2 Q q / h = 167\text{ kHz}$ 、メチル基では $e^2 Q q / h = 53\text{ kHz}$ と求められた。 $\Delta\nu$ としてメチレン基の分裂幅を使い、 n -heptane のメチレン基のオーダー パラメーター $S'_{\text{CD}2}$ を求めた(Fig. 3)。 $S'_{\text{CD}2}$ は $S_{7\text{CB}}$ とは逆に、SmA 相では小さくなる傾向がある。これは、SmA 相ではフレキシブルな側鎖部分に n -heptane が集まり n -heptane の配向性が低くなるためである。

また、 $n^* = 12$ の $S'_{\text{CD}2}$ は、液晶相に転移した後、降温するにつれて小さくなった。スメクチック相を示す液晶分子とアルカンの二成分系で、アルカンが大量に存在するとき、降温するにつれて液晶相に取り込まれるアルカンの量が増えていくことが知られている^[4]。 $n^* = 12$ の試料でもこの現象が起き、アルカンの配向性が低くなつていったと考えられる。

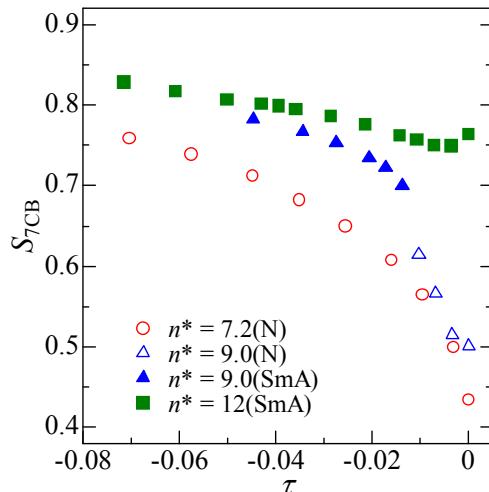


Fig. 2 Temperature dependence of $S_{7\text{CB}}$

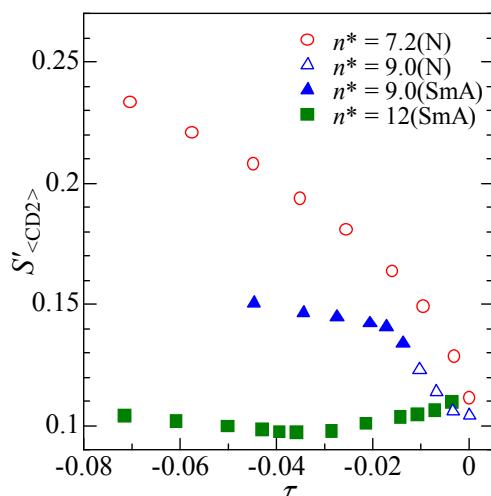


Fig. 3 Temperature dependence of $S'_{\text{CD}2}$

References

- [1] Yamaoka et al. J. Chem. Phys. **135**, 044705 (2011).
- [2] K. Saito and M. Sorai, Chem. Phys. Lett. **366**, 56(2002).
- [3] Tong et al. Liq. Cryst. **22**, 165(1997).
- [4] Hiraoka et al. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **509**, 743(2009).

超臨界 *n*-ペンタン水溶液の全濃度領域における構造の不均一性

(千葉大院・融合科学) ○澁田諭, 西川恵子, 森田剛

Inhomogeneity of molecular distribution for supercritical aqueous solution of *n*-pentane at entire mole fraction range of *n*-pentane
(Chiba Univ.) ○Satoshi Shibuta, Keiko Nishikawa and Takeshi Morita

【序】常温常圧で水と疎水物質は、ほとんど混じり合わない。例えば、単純な疎水物質である *n*-ペニタンの水への溶解度は、0.04 g 程度 (*n*-ペニタンのモル分率 0.0001) と非常に小さい。一方、超臨界状態で両者は任意の割合で混合し、均一相を形成する[1]。Figure 1 に水の臨界点付近における相図を示す。

疎水物質を溶質とした超臨界水溶液系は、化学反応や物質合成の触媒などの反応場として高い能力を有する。そしてこの特性は、分子分布の不均一さ（ゆらぎ）が密接に関与している。特にこのような系は、大きな濃度の不均一を有しており[2, 3]、ゆらぎをプローブとした構造評価が重要である。

超臨界状態の特異な混合状態を議論するために、本研究では水の臨界等温線上の超臨界 *n*-ペニタン水溶液について、ゆらぎ構造を決定した。濃度は *n*-ペニタンのモル分率で 0.0 – 1.0 の全濃度領域で、水と疎水物質のゆらぎ構造を議論する。

【実験】密度測定と小角 X 線散乱実験は、大型放射光施設 Photon Factory: BL-6A, 15A2 で行われた。温度は水の臨界等温線上 (647 K) で、0.0 – 0.5 g cm⁻³ の密度範囲を減圧過程で測定した。濃度は *n*-ペニタンのモル分率で 0.0, 0.0880, 0.2009, 0.4003, 0.7029, 1.0 である。各熱力学条件下で X 線を照射し、透過 X 線から Lambert-Beer の法則から密度を決定した。また散乱 X 線から Ornstein-Zernike 式を介して散乱プロファイルを得た。

【結果と考察】Bhatia-Thornton 理論[4]によると 2 成分系の濃度の不均一を表した濃度ゆらぎ $S_{cc}(0)$ は以下のように表される。

$$S_{cc}(0) = \frac{-Z^2 D_f + S_f}{V_f}$$

D_f , S_f , V_f は我々が定義した密度因子、散乱因子、そして体積因子である。これら 3 つのパラメーターは濃度ゆらぎとは異なる視点から系のゆらぎを表現する。本研究では特に密度因子と散乱因子に注目して議論する。

Figure 2 に密度から決定された密度因子を示す。横軸は、数密度 n を各濃度における臨界数密度 n_c で規格化された値である。密度因子は、各成分を区別しない分子分布の不均一さを反映している。

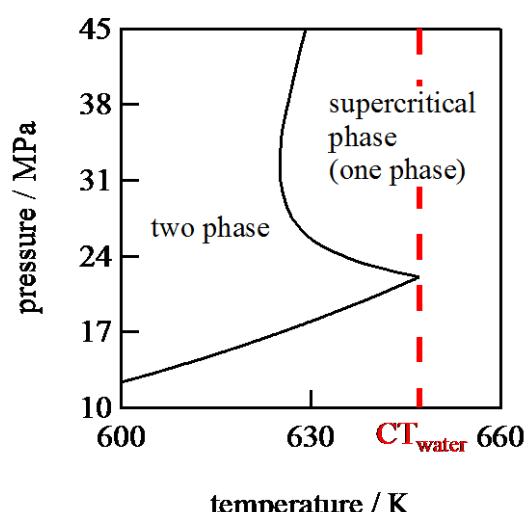


Figure 1. Phase diagram of supercritical aqueous solution of *n*-pentane near the critical point of water

Figure 2 より、モル分率が増加すると共に密度因子の絶対値は減少し、極大値をとる n/n_C の位置も低密度側にシフトすることが分かった。密度因子の絶対値の減少は、系内での密度の不均一さが減少していることを示している。密度因子は臨界点で発散することから、濃度の増加によって臨界点が遠方へシフトしていると考えられる。実際、モル分率 0 である neat な水の臨界温度（本実験条件）は、647 K であり、モル分率 1 の *n*-ペンタンは 470 K である。

Figure 3 に散乱プロファイルから得られた散乱因子の n/n_C 依存性を示す。散乱因子は、濃度の不均一を反映した濃度ゆらぎ、各成分を区別した分子分布の不均一を反映した密度ゆらぎの和として表現される。このパラメーターは、濃度ゆらぎが小さいほど密度因子と同様の挙動を示す。Figure 3 より *n*-ペンタンのモル分率が大きいほど、基本的に絶対値が増加している。これは X 線散乱が、電子による散乱であることから、電子数が多い *n*-ペンタンが大多数成分となることで散乱因子の増加が生じている。

ここで散乱因子の極大値に注目すると密度因子と異なる濃度依存性が見られる。Figure 4 に密度因子と散乱因子が極大値をとる n/n_C のモル分率依存性を示す。Figure 4 には neat な水と *n*-ペンタンも示した。モル分率 0.088 を除き、密度因子と散乱因子は共に減少傾向を示している。上記に示したように散乱因子は、濃度ゆらぎがゼロのとき、密度因子と同様の挙動を示す。つまりモル分率 0.088 に見られる散乱因子の高密度シフトは、より高密度側で濃度ゆらぎの極大もしくは増加が寄与していると考えられる。実際、モル分率 0.088 では相図上の 65 MPa 付近で相分離曲線を有しており、濃度ゆらぎの増加が予想される。

【参考文献】

- [1] S. M. Rasulov *et al*: *J. Chem. Eng. Data.*, **55**, 3247 (2010)
- [2] T. Morita *et al*: *Chem. Phys. Lett.*, **543**, 68 (2012)
- [3] K. Nishikawa *et al*: *Mol. Sci.*, **6**, A0054 (2012)
- [4] A. Bhatia *et al*: *Phys. Rev.*, **B2**, 3004 (1970)

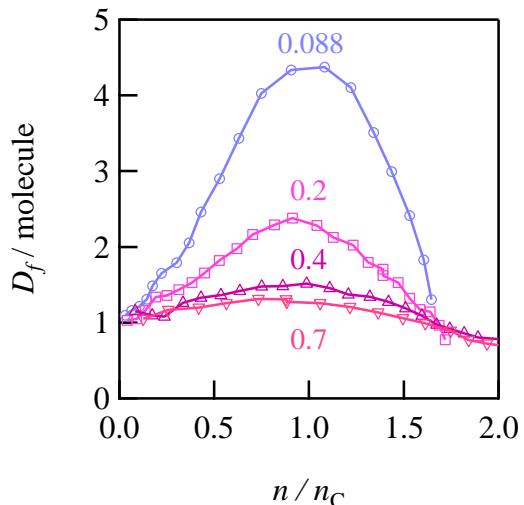


Figure 2. n/n_r dependence of density factor at 647 K. The symbols of \circ , \square , \triangle and ∇ are 0.088, 0.2, 0.4 and 0.7 mole fraction of *n*-pentane.

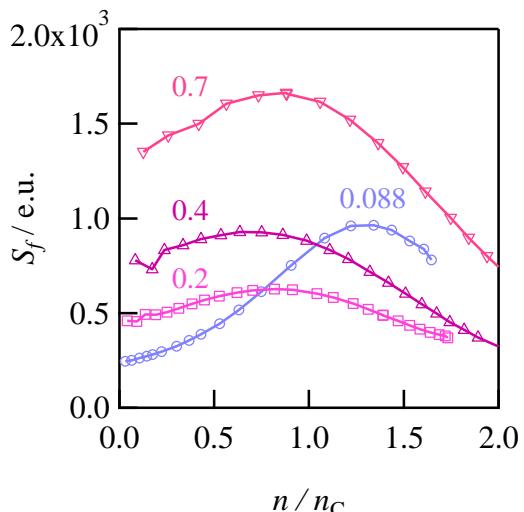


Figure 3. n/n_r dependence of scattering factor at 647 K. The mole fraction of symbols correspond to Figure 2.

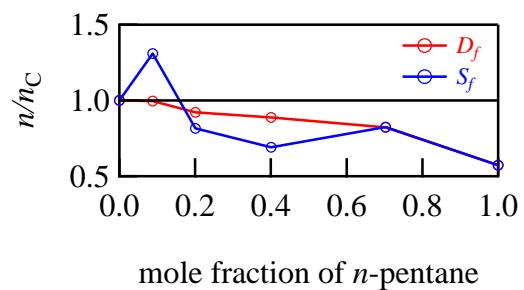


Figure 4. The mole fraction of *n*-pentane dependence of n/n_C at peak top of D_f and S_f at 647 K

ピリジン溶媒中のメタノールの赤外/近赤外吸収スペクトル

(熊本高専・生物化学¹, 城西大・理², 関西学院・理工³)

○ 二見 能資¹, 尾崎 裕², 尾崎 幸洋³

Infrared / near-infrared absorption spectrum of methanol in a pyridine solvent

(NIT, Kumamoto College¹, Josai Univ.², Kwansei Gakuin Univ.³)

Yoshisuke Futami¹, Yasushi Ozaki², Yukihiro Ozaki³

【序】 赤外/近赤外吸収スペクトルには分子振動遷移が観測される。分子振動は分子間相互作用の影響を強く受けるため、赤外/近赤外吸収スペクトルにはその作用が顕著に反映される。水素結合の形成は OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の基本音の振動数を低波数シフトさせ、吸収強度を増大することはよく知られている。また、我々は今までに 水素結合の形成が OH 伸縮振動や NH 伸縮振動の第一倍音の振動数を低波数シフトさせ、吸収強度を減少させることを示してきた [1-3]。本研究では、ピリジン中にメタノールを溶かして測定した赤外/近赤外吸収スペクトル、特にメタノールの OH 伸縮振動の基本音・倍音の振動数と吸収強度について報告する。

[1] Y. Futami et al., *Chemical Physics Letters*, **482**(4-6), 320 (2009).

[2] Y. Futami et al., *Journal of Physical Chemistry A*, **115** (7), 1194 (2011).

[3] Y. Futami et al., *Vibrational Spectroscopy*, **72**, 124-127 (2014).

【実験】 ピリジン (C_5H_5N) 溶媒、四塩化炭素 (CCl_4) 溶媒で希釈されたメタノール (CH_3OH) の赤外/近赤外吸収スペクトルを測定した。スペクトルの測定にはフーリエ変換型赤外/近赤外吸収分光光度計（日本分光社製 FT-IR6000SS）を用いた。赤外領域は ATR 法、近赤外領域は溶液セルを用いて測定した。溶液セルは石英セル（セル長 2 mm, 10 mm）を用いた。

測定された赤外/近赤外吸収スペクトルを 量子化学計算法によって求めたメタノールの赤外/近赤外吸収スペクトルパターンと比較した。量子化学計算には Gaussian09 プログラムを用いた。主な計算レベルは B3LYP/6-311++G(3pd,3df)である。

【結果】 図 1 にメタノール・ピリジン混合溶液の赤外吸収スペクトル（右）と近赤外吸収スペクトル（左）を示した。混合比はメタノール : ピリジン = 10 : 0 ~ 0 : 10 である。混合比に伴いスペクトル中の吸収ピークの強度比の変化が観測されている。

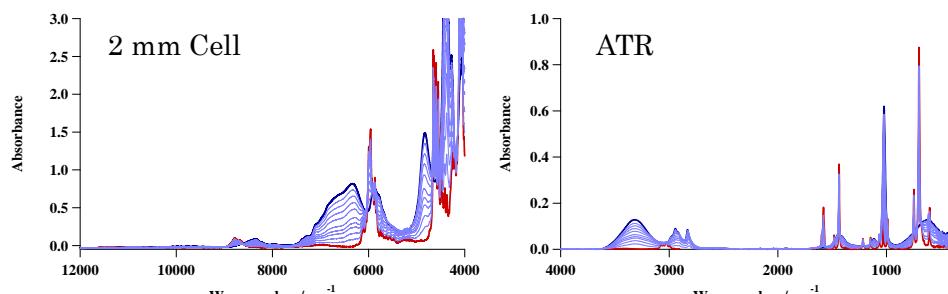


図 1. メタノール・ピリジン混合溶液の赤外吸収スペクトル（右）と近赤外吸収スペクトル（左）
混合比（メタノール : ピリジン = 10 : 0 ~ 0 : 10）

図2にメタノール・ピリジン混合溶液及び、メタノール・四塩化炭素混合溶液の赤外吸収スペクトルのOH伸縮振動の基本音領域を示した。それぞれ水素結合を形成していると思われるOH伸縮振動ピークのみが観測されている。図3に同濃度の混合溶液の近赤外吸収スペクトルのOH伸縮振動の第一領域を示した。(A)(B)のそれぞれのスペクトルには、水素結合を形成しているOH伸縮振動が観測されている。さらに、四塩化炭素溶液のスペクトル(B)では、メタノール濃度が低い際は水素結合を形成していないOH伸縮振動(矢印)が明確に観測されている。しかし、ピリジン溶媒のスペクトル(A)では明確には観測されていない。

図4に、メタノール濃度が低濃度でのメタノール・ピリジン混合溶液の近赤外吸収スペクトル(A)を示した。濃度を薄くしても水素結合を形成していないOH伸縮振動がはっきりとは観測されない。これは、メタノールとピリジンが水素結合を形成する為であると考えられる。図4(B)にメタノール・ピリジン混合溶液からピリジンの吸収を差し引いた差スペクトルを示した。水素結合を形成したOH伸縮振動の第一倍音と思われる吸収(矢印)が明確に示されている。

量子化学計算法で求めたメタノール・ピリジン会合体の安定な構造を図5に示した。この構造についてOH伸縮振動の基本音、第一倍音の振動数と吸収強度を計算した。計算結果と観測されたピークの振動数を表1にまとめた。計算結果と実験結果は良く一致した。

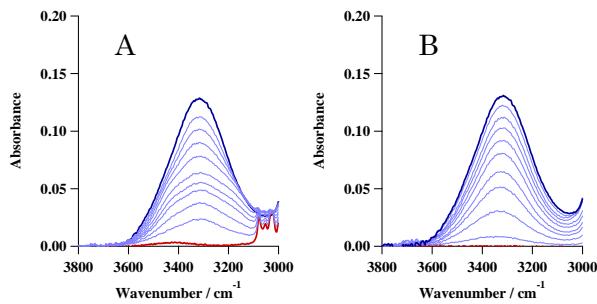


図2. 赤外吸収スペクトル (ATR)
A: メタノール・ピリジン混合溶液
B: メタノール・四塩化炭素混合溶液

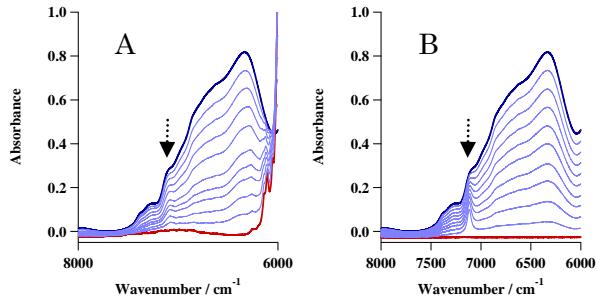


図3. 近赤外吸収スペクトル (2 mm Cell)
A: メタノール・ピリジン混合溶液
B: メタノール・四塩化炭素混合溶液

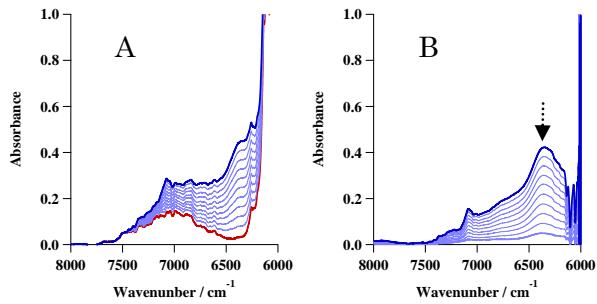


図4. 近赤外吸収スペクトル (10 mm Cell)
A: メタノール・ピリジン混合溶液
混合比 (メタノール : ピリジン = 1 : 0 ~ 0 : 10)
B: 差スペクトル
[メタノール・ピリジン混合溶液] - [ピリジン溶液]

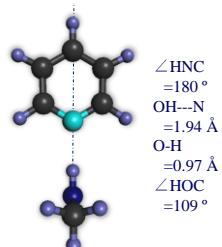


図5. メタノール・ピリジン会合体の構造最適化計算の結果

表1. メタノールのOH伸縮振動の基本音・第一倍音の振動数

v	Wavenumber / cm⁻¹	
	Obs.	Calc.
1	3316	3314
2	6364	6380

超臨界アルコール中における溶質・溶媒間の水素結合のラマン分光法による検討

(同志社大院理工・同志社大理工) 福良隆志・岡田真紀・八坂能郎
上野正勝・○木村佳文

Solute-solvent hydrogen-bonding in supercritical alcohols studied by Raman spectroscopy

(Doshisha Univ.) Takahshi Fukura, Masaki Okada, Yoshiro Yasaka,
Masakatsu Ueno, ○Yoshifumi Kimura

1. 緒言

超臨界水や超臨界アルコールは、常温の水やアルコールに見られない様々な反応特性を示す。その背景には、温度が高いことはもちろんあるが、分子間の水素結合の状態が密度や温度によって大きく異なることがある。溶媒分子間の水素結合状態については NMR やラマン分光法、分子シミュレーションの方法でその詳細が明らかにされているが、反応に関与する溶質分子と溶媒分子の間の水素結合特性については、十分に明らかにされたとは言い難い状況にある。我々の研究グループでは、これまでにラマン分光法をもじいて、p-nitroaniline の NH₂ 伸縮振動[1]や p-aminobenzonitrile の CN 伸縮振動[2]、また benzophenone(BP)の C=O 伸縮振動[3]などの溶媒密度依存性から、溶質溶媒間の水素結合がどのようにするのか検討をおこなってきた。通常溶媒の測定から BP の C=O 伸縮振動の振動数が、溶媒のアクセプター数(AN)と非常によい相関をしめすことを明らかにしたが、超臨界域での BP の測定に関しては未だ不十分な状況にある。そこで、本研究では超臨界領域での BP の C=O 伸縮振動の密度変化について詳細に検討した結果を報告する。

2. 実験方法

超臨界条件下でのラマン測定は、既報の高温高圧分光セルをもちいて、Nd:YAG レーザーの倍波(Spectra-Physics 製 EXLSR-532)を光源として、背面散乱で集光し、焦点距離 60 cm の分光器(Jobin-Yvon 製 T-64000)につないだ CCD カメラ (Princeton 製 SPEC-10) で検出した。図1に超臨界メタノールでの測定条件を示す。臨界密度で割り算した換算密度にすると、およそ 0.1 から 3.0 の範囲で測定した。また、シクロヘキサンを溶媒として、類似の温度圧力条件で測定をおこなった(常温から 100°C、150°C、220°C、270°C でそれぞれ 30MPa、320°C で 30MPa から 2.9MPa まで)。メタノール、シクロヘキサンの臨界温度は 239.4 °C、280.3 °C ならびに臨界密度はそれぞれ 0.272 g/cm³、0.273 g/cm³である。

3 結果及び考察

図2に温度 297°C、圧力 30MPa のメタノールのみと濃度 0.05 mol dm⁻³ BP のメタノール溶液のラマンスペクトルを示す。両者の差のスペクトルを求めることで BP のスペクトルを決定した。

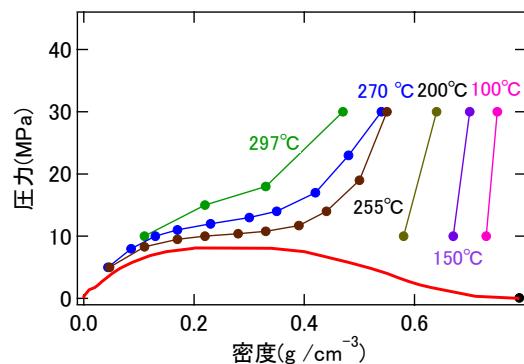


図1 メタノールの等温線。図中の●は実験を行った点を表す。

1600 cm^{-1} 付近でみられるピークは BP の C=C 結合、1650 cm^{-1} 付近でみられるピークは BP の C=O 結合である。これらのバンドを Lorentz 関数でフィットして、そのピークを決定した。

図 3 にフィットしてピークを求めた結果を換算密度に対してプロットしたものを示した。シクロヘキサン、メタノールいずれの場合にも温度を上げ換算密度を小さくしていくほどラマンシフトが高波数側にシフトしていることが分かる。水素結合性のない溶媒であるシクロヘキサン中でもスペクトルシフトが観察されることから、シフトが単に水素結合だけに由来するのではなく、分散力に由来する引力を反映して変化していることがうかがえる。しかし、メタノール中でのシフトはシクロヘキサンに比べて顕著であり、その変化に水素結合の違いが大きく表れていることがわかる。

ラマンシフトの密度変化と水素結合との関連性を明らかにするために、分子シミュレーションを行った。ポテンシャルは OPLS-AA を用いて、Gromacs により MeOH500 個 BP1 個の系で NVT アンサンブルにより計算を行った。図 4 に BP の O 原子と MeOH の OH の H 原子との間の動径分布関数の温度、密度変化の一例を示す。未だ 5 ns 程度の計算なので十分な精度が出ていないが、高密度の温度変化では、動径分布のピークはほとんど変化せず、その幅が広がるのにとどまっていることがわかる。このような分布の広がりがラマンバンドの変化にも影響を与えていているものと推測される。

講演では超臨界アセトニトリルの結果もふまえて、溶媒極性の効果を実験的に明らかにしたうえで、シミュレーションの解析結果も加えて議論をおこなう予定である。

謝辞

本研究は科研費の支援によって行われた。また計算は自然科学研究機構計算化学研究センターの利用により行ったものである。

参考文献

- [1] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 5515 (2008).
- [2] K. Osawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 3143 (2009).
- [3] T. Fujisawa, et al., *J. Phys. Chem. A*, **112**, 1914 (2008).

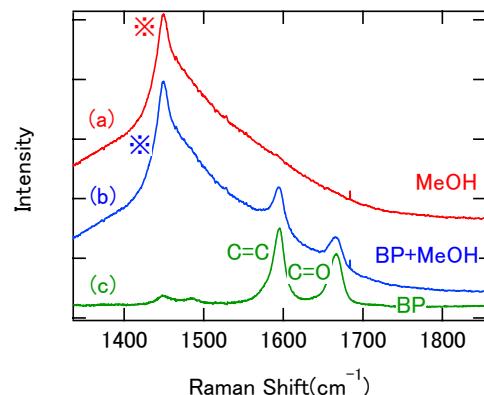


図 2 超臨界メタノール(297°C, 30MPa)のラマンスペクトル。(a)メタノールのみ。(b)BP のメタノール溶液。(c)(b)と(a)の差スペクトルから評価した BP のラマンスペクトル

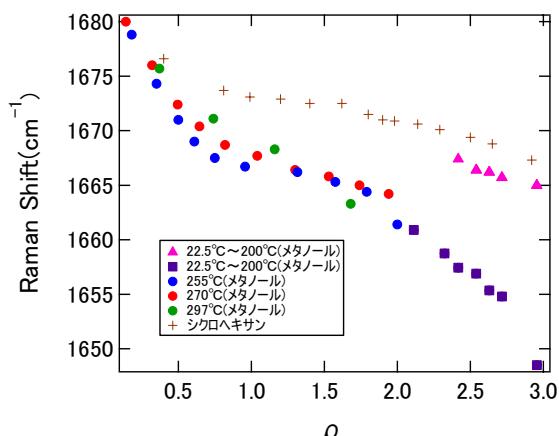


図 3 BP の C=O 伸縮振動の振動数の溶媒換算密度依存性。メタノールのデータは温度ごとに分類してある。シクロヘキサンは一つの記号でまとめた。

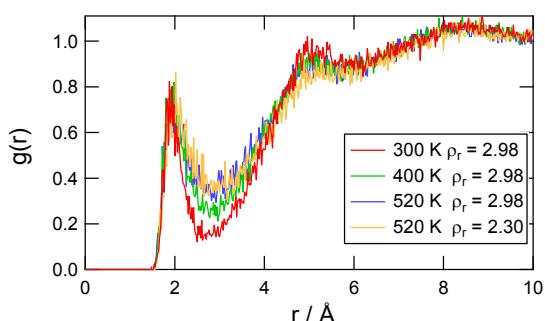


図 4 BP の O 原子と MeOH の OH の H 原子との間の動径分布関数の温度、密度変化。