

## 広帯域分光法によるテトラフェニルホウ酸イオンの水和水の

### 動的挙動に関する研究

奈良 隆史<sup>1</sup>、太田 薫<sup>2</sup>、富永 圭介<sup>1,2</sup>

1. 神戸大院・理、2. 神戸大・分子フォト

## Dynamics of Hydration Water Around Tetraphenyl Borate ion by Broadband Spectroscopy

Takafumi Nara<sup>1</sup>, Kaoru Ohta<sup>2</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,2</sup>

1. Graduate School of Science, Kobe University, Kobe, Japan.

2. Molecular Photoscience Research Center, Kobe University, Kobe, Japan

【序論】水は他の液体で見られない多くの熱力学的・動的な特異性を示す。水は水分子間の水素結合により四面体構造をとることができ、水中では三次元的な水素結合ネットワークを形成する。このネットワークの構造揺らぎや、水素結合の生成・解裂のダイナミクスによる集団運動が、水のダイナミクスの特異性の原因である。この水のダイナミクスは、マイクロ波領域から中赤外領域にわたる広い周波数領域において、水素結合が関連する特徴的な運動成分を持つ。一方で物質が水に溶解すると、水-溶質間の相互作用が生じるため、溶質周囲での水の振る舞いはバルクと異なったものになる。特に、疎水性物質の周囲では水分子は分子間水素結合によるかご状構造、ないしクラストレート構造を形成しているといわれており、タンパク質の立体構造の安定性や水溶液中での有機反応はこの疎水基周囲での水和構造と密接な関係がある。したがって、疎水性物質の水和は生体系においても極めて重要であり、生体内での反応やタンパク質の機能発現などを理解するためには疎水基周囲の水に関する詳細な知見が必要である。



図 1. TPB<sup>-</sup>の構造

これまで疎水性水和について様々な研究が行われてきたが、その水和構造の微視的描像に関する統一的な見解は得られていない。水は広い周波数領域にわたり、それぞれの周波数領域に対応する特徴的な運動成分をもつため、広い周波数領域で精密な分光測定を行うことが必要である。本研究では、疎水基であるベンゼン環を4つ持ち、疎水性水和をした水分子のダイナミクスを観測するのに適していると考えられる、テトラフェニルホウ酸イオン(TPB<sup>-</sup>)を溶質として選び、低濃度でのTPB<sup>-</sup>周辺における水和構造およびそのダイナミクスを広帯域分光法により調べた。

【実験】テトラフェニルホウ酸ナトリウム(NaTPB)水溶液を50, 100, 200, 400 mMの濃度に調整した。本研究では200 MHzから4000 cm<sup>-1</sup>における周波数領域で分光測定を行った。マイクロ波領域(200 MHzから20 GHz)ではベクトルネットワークアナライザーを用いて複素誘電率スペクトル測定を行い、水分子の集団的な回転緩和を調べた。サブテラヘルツ(THz)領域とTHz領域(3 cm<sup>-1</sup>から100 cm<sup>-1</sup>)では時間領域分光法により水素結合ネットワークの構造揺らぎを調べた。そして、遠赤外領域(30 cm<sup>-1</sup>から700 cm<sup>-1</sup>)では透過型FT-IR測定で水分子の分子間振動とライブラレーション

運動を、中赤外領域(600 cm<sup>-1</sup> から 4000 cm<sup>-1</sup>)では減衰全反射(ATR)型 FT-IR 測定によって分子内振動をそれぞれ調べた。また、これらの測定と合わせて溶液の密度と粘度についても測定を行った。さらに比較のため塩化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウムについても同じ濃度で各測定を行った。

【結果】 図 2 に本研究で得られた複素誘電率スペクトルを示す。純水のマイクロ波領域から THz 領域の複素誘電率スペクトルは回転緩和に由来する遅い Debye 緩和、水素結合の揺らぎに由来する速い Debye 緩和、そして分子間伸縮振動に由来する減衰振動の寄与からなる。水溶液ではさらに水和水の寄与が加わる。TPB<sup>-</sup>は球対称なイオンであるため、このスペクトルに TPB<sup>-</sup>は寄与しない。このスペクトルを解析するためには3つの Debye 緩和、減衰振動、イオン伝導率の6つの成分が必要であることが分かった(式(1))。

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \sum_{j=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_j}{1+i\omega\tau_j} + \frac{A_S}{\omega_S^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_S} + i\frac{\kappa}{\omega\epsilon_0} + \epsilon_{\text{inf}} \quad (1)$$

線形解析から、NaTPB 水溶液にはバルク水に由来すると考えられる緩和成分のほかに 15 ps と数 100 ~ 1000 ps の長い時間スケールで緩和する Debye 型緩和成分が含まれ、NaTPB 以外のサンプルに対する解析結果との比較から前者は TPB<sup>-</sup>周囲の水和水に由来することが示唆された。後者は先行研究[1,2]からイオンペアに由来する緩和であると考えられる。

中赤外領域では OH 伸縮振動を観測した。OH 伸縮振動バンドの低周波側には強く水素結合した水分子が寄与し、高周波数側には弱く水素結合した水分子がそれぞれ寄与する。このスペクトルから水和水に関する知見を得るため、溶質による溶液の密度変化を補正し純水との差スペクトルをとった。その結果 TPB<sup>-</sup>周辺では単原子イオンよりも強い水素結合が形成されていることが示唆された。また、差スペクトルでは、非常に弱く水素結合した水分子も観測された。

以上のように中赤外領域での測定から水素結合をほとんどしていないフリーな OH 基が存在していることが示唆され、一方、誘電緩和は遅くなった。発表ではこれらを踏まえ、TPB<sup>-</sup>周囲の水和水について、統一的な水和水構造のダイナミクスについて議論する。

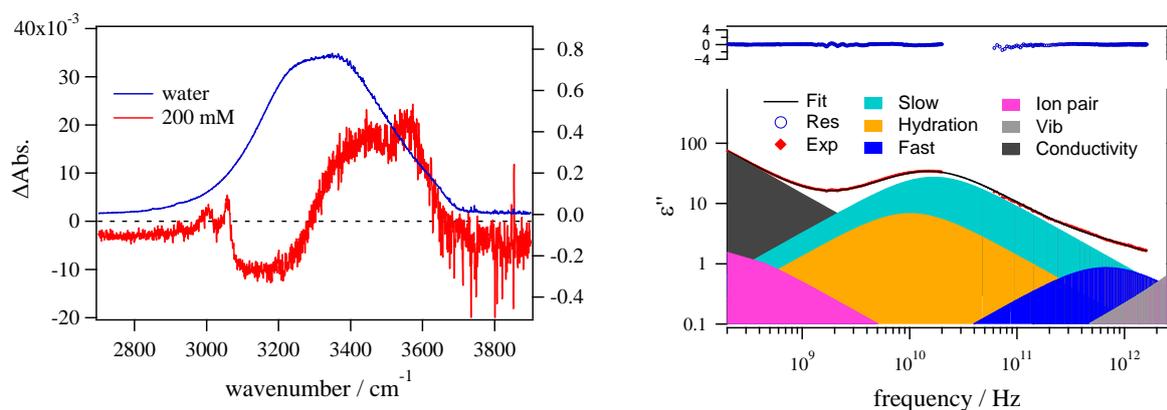


図 2 .200 mM における NaTPB 水溶液の差スペクトル(左)と誘電率虚部(右)

誘電率虚部の上部にはフィットの残差を示す。

- 【参考文献】 [1] W. Wachter, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 8675 (2005).  
 [2] W. Wachter, R. Buchner and G. Hefter, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 5147 (2006).