総　説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., **87**〔11〕，403–409（2014）

誘電緩和による水溶性高分子の水和に関する研究

四方俊幸*,†

*東京農工大学大学院農学研究院環境資源物質科学部門　東京都府中市幸町3-5-8（〒183-8509）
† Corresponding Author, E-mail: shikata@cc.tuat.ac.jp

（2014年7月7日受付，2014年9月16日受理）

要　　旨

水に溶解する高分子物質の水和挙動が，50 GHzに及ぶ超高周波数域誘電緩和スペクトルに基づいて精密に議論できる。水分子は比較的大きな電気双極子を有するだけでなく，液体状態でも密に張り巡らされ，ある長さの寿命をもった水素結合ネットワークを形成している。水溶液中で最も高い周波数域で観測され純水の再配向時間と同じ緩和時間を有する緩和過程は，水溶液中の自由な水分子の分子運動を反映するので，その緩和強度から溶質高分子の水和数を見積もることができる。一方，緩和時間が純水の再配向時間よりも長い二番目の緩和過程は，高分子に水和した水分子と自由水との交換過程を反映する。

キーワード：水和，誘電スペクトル

1. はじめに

すべての生命現象において水の存在は不可欠であり，酵素や遺伝子などの生体高分子物質が本来の構造を維持して正常な機能を発現するには，それらの物質の水和状態が天然の状態に近いことが必要である。乾燥によって取り巻く水が減少すると，タンパク質などでは水和数が不足することで変性を生じ，本来の構造を維持できなくなるであろう[1,2]。水の存在の重要性は，生命活動に限ったことではない。われわれを取り巻く多くの物質が設計どおりに期待される物性や機能を発現するためには，適度の水分と想定された水和状態を維持していることが必要となる。たとえば，繊維の着色にかかわる染料の溶解性には，水和状態あるいは溶媒和の議論が非常に重要である[3]。さらに，染色という現象を根本から理解するには，繊維自体の水和あるいは溶媒和状態の議論も重要であることは疑う余地がない[4]。しかし，現実的には水和の状態を詳細に検出して，たとえば水和数などを具体的に決定する実験的な手法で定着しているものはないのが現状である。この総説では，注目する分子や官能基の1モル当たりに水和する水分子のモル数（水和数）を具体的に決定することができ，水和状態の寿命などを議論することができる超高周波数域誘電スペクトル測定法を紹介し，その利点と問題点を議論したい。

〔氏名〕しかた　としゆき
〔現職〕東京農工大学大学院農学研究院 教授
〔趣味〕彫刻，散歩，思いつきの実験
〔経歴〕昭和56年3月大阪大学理学部高分子学科卒業。昭和58年3月大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士前期課程修了。昭和60年3月大阪大学大学院理学研究科高分子学専攻博士後期課程中退。同年3月新潟薬科大学薬学部助手。平成1年10月大阪大学理学部助手。平成8年7月大阪大学大学院理学研究科助教授。平成24年10月東京農工大学大学院農学研究院教授。

2. 水のダイナミックス

水和現象を議論するためには，液体状態における水分子の分子運動（ダイナミックス）が有する階層性を理解しておくことが重要である。一気圧で水は0～100℃まで液相であるが，温度上昇にともない当然分子運動が激しくなる。分子運動の速さは，水分子がその方向を変えるまでの特性時間（再配向時間 τ_w）を用いて議論することができる。水の沸点が分子量18の小さい分子としては非常に高い理由は，分子間に水素結合と呼ばれる比較的強い分子間力が作用していることはよく知られている。結晶のような整然とした構造をもたない液体状態においても，注目する一つの水分子は水素結合を介しておおむね4個の別の水分子に取り囲まれている[5]。水分子間の水素結合には寿命があり，寿命が尽きれば切断され，また別の水分子との間に新たな水素結合を形成することを繰り返す。一つの水分子に注目して観察すると，その水分子は水素結合の寿命が尽きて結合相手の水分子を交換するたびに分子の方向を変えることを繰り返すことになる。ところで，水分子を形成する酸素原子は，水素原子より電気陰性度が高いために，水素原子に由来する電子が酸素原子側に引き寄せられていくらか局在する。その結果，水分子は小さな分子であるにもかかわらず1.8 Dという比較的大きな（永久）電気双極子を有する極性分子となる。電気双極子を有する水分子が水素結合の切断と形成を繰り返しながら回転する様子は，誘電スペクトルを測定することで追跡することができる。上の議論で推測できることだが，水素結合の寿命と再配向時間 τ_w は本質的に同じものだと考えて差し支えない。

25℃における水の再配向時間 τ_w は8 ps程度の値であり，その活性化エネルギーは19 kJmol^{-1}程度であることが知られている[5]。τ_w よりも短い時間域（遠赤外域に相当）では，水素結合のネットワークに拘束され重心位置を変えない水分子の減衰振動が数種観察され，さらに短い時間域（赤外域）においては，OHの伸縮や変角に関係する分子内の振動が観察される[5]。しかし，

© 2014 Journal of the Japan Society of Colour Material