

# ピコ秒時間分解赤外分光法による水和ダイナミクスの直接観測 Watching hydration dynamics at molecular level by picosecond time-resolved IR spectroscopy

藤井 正明, 化学生命科学研究所 / 藤井クリーン環境ユニット

## 1. 研究目的

溶媒和ダイナミクスは溶液内で溶質分子に弱く結合した溶媒分子の組み替え運動であり、溶液内の化学反応やタンパク質など生体分子の機能に大きな影響を及ぼしている。しかし、溶液内での測定では特定の溶媒分子を追跡するような測定が難しく、多数の分子の平均的な挙動しか捉えられない。その上、測定手段ごとに異なる状態の溶媒分子を検出するため、例えばタンパク質の水和水 (Biological water) の交換寿命の場合、ナノ秒からピコ秒まで3桁も異なる結果が報告されており、その本質の解明には異なる研究手段と着想が求められている。

そこで独国Dopfer教授 (本年度よりWRHI特任教授兼任) と申請者藤井は溶媒と溶質分子で形成される分子クラスターに時間分解赤外分光法を含む種々のレーザー分光法を適用し、特定の溶媒分子の運動を追跡できる手法を開発した。この結果、溶媒1分子の運動を移動速度、移動経路、中間体の存在などを初めて明らかにすることに成功し、現在まで34報の国際共著論文 (全てpeer review) として発表してきた。

本研究では水2分子の溶媒組み替え運動を直接観測し、水和ダイナミクスに対する水分子同士の相互作用の役割を明らかにする。これにより単一溶媒分子の運動で得られた知見を溶液など凝縮相ダイナミクスに結びつける上で不可欠な溶媒間相互作用の役割を明らかにし、溶液内ダイナミクスを理解する基礎原理を解明する。同時に1分子運動に関しても3桁もタンパク質水和水の交換速度が異なる原因についても検討することとした。

## 2. 研究方法

本研究では核酸塩基やほとんどの神経伝達物質 (分子認識系) に共通して含まれている芳香族酸分子 (フェノール、ナフトール、インドール、アセトアニリドなど) や、タンパク質に必須のペプチド結合を含む分子に水分子が分子間力で結合した分子クラスターを超音速ジェット法により生成する。これに時間分解赤外分光法を適用し、中性状態、光イオン化直後、及び最安定イオン化状態の分子構造とその動的挙動を測定する。水分子のOH伸縮振動や溶質分子の結合サイト (C=OやNH) の分子振動は水素結合の有無など水分子との結合様式を鋭敏に反映する。従って、時間分解赤外スペクトル (原理は図1参照) により、

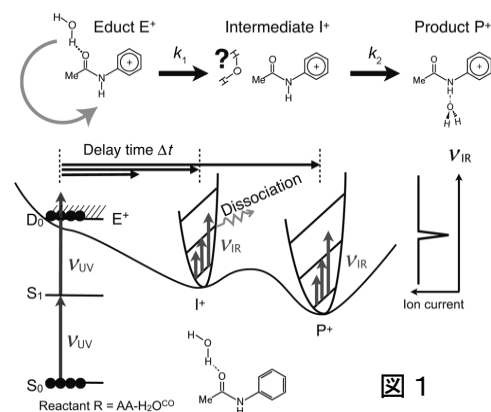


図 1

水分子がどこに、どの程度の強度で結合して移動しているのかを赤外スペクトルの時間変化により追跡する。

### 3. 結果と考察

5-ヒドロキシインドール分子の水和クラスター (図2) の溶媒和ダイナミクスを時間分解赤外分光法で追跡したところ従来見出されていた水とクラスターと異なり、3桁遅いナノ秒で水分子の再配向が起きることを発見した (図3)。これにより、水分子が最初に結合する部位と異動先の結合部位両方が引力的な場合、移動に対してバリアが生じて大幅に減速するというモデルを立てることができ (図4)、生体分子の水和水で観測されている大幅な交換速度の差異を説明する基礎となるモデルを立てることに成功した (論文2)。さらに水1~4分子が配向したクラスターに対してイオン化後の構造を明らかにすることに成功した (論文3)。より現実に近いモデル系として(p-シアノフェニル)ペンタメチルジシランと水1、2分子が結合した分子クラスターの中性状態での溶媒和ダイナミクスの観測にも成功し、水分子が1分子から2分子になると構造転換速度が30倍加速して420ピコ秒から14ピコ秒になること、水2分子は常に水2量体として移動することを初めて明らかにした (論文投稿準備中)。

さらに本国際共同研究では生体で重要なグルタミン酸分子クラスターの構造転換 (論文1、6)、ペプチド結合モデル系での水と構造 (論文4)、光学異性効果 (論文5) に関して成果を上げることができ、全て国際学術誌 (査読付き) に発表した。論文5に関しては、本学—ベルリン工科大に対してパリ第11大学のA. Zehnacker教授 (本学特任教授兼任) も加わった3カ国の共同研究となり、WRHIによる国際研究ハブが機能していることを象徴する成果となった。

### 4. 研究発表 (O. Dopferらとの国際共著、全て査読付き)

- 1) J. Klyne, et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 2295 (2018).
- 2) M. Miyazaki et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3079 (2018).
- 3) J. Klyne et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3092 (2018).
- 4) J. Klyne et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 3148 (2018).
- 5) A. Bouchet et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 12430 (2018).
- 6) J. Klyne et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 28452 (2018).

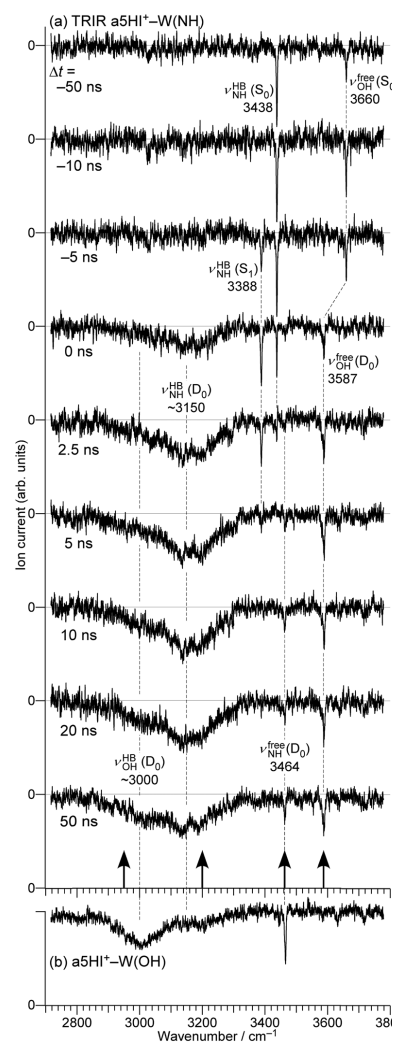


図3

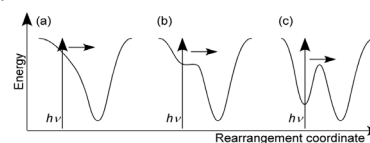


図4