

2D02

二次元赤外分光法による水溶液中におけるアミノ酸誘導体の振動数揺らぎに関する研究

(神戸大院理¹, 神戸大分子フォト²) 奥田真紀¹, 太田薫², 富永圭介^{1,2}

Vibrational fluctuation in aqueous solution with amino acid derivatives probed by two-dimensional infrared spectroscopy

(Graduate School of Science¹, Molecular Photoscience Research Center², Kobe Univ.) Masaki Okuda¹, Kaoru Ohta², Keisuke Tominaga^{1,2}

【序】水中では水分子間で水素結合によるネットワーク構造が形成されている。この水素結合は共有結合やイオン結合よりも弱く、ファンデルワールス力よりも強い中間的な結合力のために、室温程度の熱運動により生成・解裂を繰り返している。このために水素結合によるネットワーク構造は時々刻々と変化し、揺らいでいる。この水の集団運動がタンパク質の機能発現や溶液中で起こる化学反応に対して重要な影響を与えると考えられている。溶質の振動状態は周囲の環境の変化に対して敏感であるため、溶質分子の振動モードの振動数 $\omega(T)$ は一定ではなく、ある平均振動数 (ω_{ave}) 周りで振動数が揺らいでいる。この振動数揺らぎ ($\Delta\omega(T) = \omega(T) - \omega_{ave}$) を特徴づける物理量の一つとして、振動数揺らぎの時間相関関数 $C(T)$ ((1)式) があり、この $C(T)$ には水素結合によるネットワーク構造のダイナミクスに関する情報も反映される。

$$C(T) = \langle \Delta\omega(T)\Delta\omega(0) \rangle \quad (1)$$

我々は過去に赤外 3 パルスフォトンエコー法を用いて、水素結合性液体中における様々なイオン性プローブ分子の振動数揺らぎについて調べてきた[1, 2]。その結果、 $C(T)$ には 100 フェムト秒以下の時定数を持つ速いダイナミクスと数ピコ秒の時定数を持つ遅いダイナミクスが存在する事が分かった。特に遅いダイナミクスに関して、時定数は溶質に依存せず、同一の溶媒ではほぼ同じ値を示し、水の場合では、このダイナミクスは水素結合によるネットワーク構造のダイナミクスに由来すると考えている。一方で疎水性の溶質では、水和構造が親水性の溶質と異なる事が言われている。そこで、本研究ではプローブ部位として電気的に中性なアジ基 (-N₃) を導入したアミノ酸誘導体 (Ala 誘導体, Pro 誘導体) の水中における振動ダイナミクスを二次元赤外(2D-IR) 分光法を用いて観測した。

【実験】再生増幅器からの出力であるフェムト秒レーザーパルスを用いて、光パラメトリック増幅と差周波発生により目的波長の光 (中心波数は 2100 cm⁻¹ 付近) を得た。その光パルスを 2つのポンプ光と 1つのプローブ光に分けた。図 1 に示す様に、各光パルス間に遅延時間 (T , τ) を設け、その遅延時間を変化させることで、2D-IR 信号を得た。

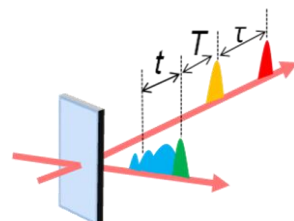


図 1. 2D-IR における各遅延時間の定義。

【結果と考察】図 2 に本研究で用いたアミノ酸誘導体の一つである *N*-Boc-*cis*-4-アジド-L-プロリン (ジシクロヘキシルアンモニウム) 塩 (Pro 誘導体) の構造を示す. また, 図 3 (a) に Pro 誘導体の 2D-IR スペクトルを示す. ω_1 と ω_3 は, それぞれ, τ と t のフーリエ変換に相当し, それぞれ励起時, 検出時の振動数を表している. 赤色の信号は $\nu = 0-1$ 遷移, 青色の信号は $\nu = 1-2$ 遷移に対応している. 2D-IR スペクトルの形状はプローブ分子の周りの溶媒和構造の時間変化に対して非常に敏感である. 例えば, 振動の吸収線形が均一幅で決まっている場合, 2D-IR スペクトルの形状は真円になるが, 不均一幅が支配的になれば対角方向に伸びた楕円形になる. 得られた 2D-IR スペクトルの形状は遅延時間 T と共に変化しており, 溶質周辺の溶媒ダイナミクスを反映している. 2D-IR スペクトルの形状の時間変化は, 信号の稜線の傾き (Center Line Slope; CLS) から定量化する事ができ, CLS は $\alpha(T)$ に比例する事が理論的に示されている[3]. 図 3 (b) に Pro 誘導体の二次元信号から求めた CLS を T に対してプロットした図を示す. この減衰曲線は二つの指数関数の和と定数項で再現することができ, その時定数は 0.09 ピコ秒, および 1.4 ピコ秒であった. 今回得られた結果において, 時定数については過去の研究と良い一致を示しており, この系についても水素結合によるネットワーク構造の集団的な運動はおよそ 1 ピコ秒で進行していると考えられる. しかし, 定数項の値については過去の研究とは異なった値が得られた. これは更に遅いダイナミクスの存在, あるいは, 用いた分子の内部自由度に起因する不均一性の表れであると考えている.

講演ではイオンをプローブとした場合と比較検討し, Ala 誘導体の結果もふまえつつ, 溶媒のダイナミクスに対してプローブ分子の違いが与える影響について議論する.

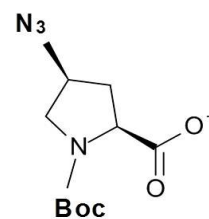


図 2. 実験で用いた Pro 誘導体. N_3 の部分がプローブ部位.

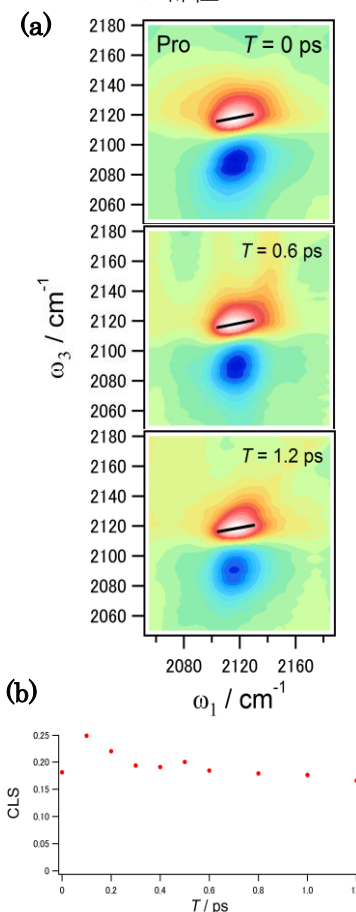


図 3. (a) Pro 誘導体水溶液の 2D-IR スペクトル. スペクトル中の黒線の傾きが CLS である. (b) Pro 誘導体の 2D-IR 信号から得られた CLS の T に対するプロット. $\tau_1 = 0.09$ ps, $\tau_2 = 1.4$ ps, $\Delta_0 = 0.37$ ps⁻¹

¹ K. Ohta, H. Maekawa, K. Tominaga, *J. Phys. Chem.*, **108**, 1333-1341 (2004)

² K. Ohta, K. Tominaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **78**, 1581-1594 (2005)

³ K. Kwak, S. Park, I. Finkelstein, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **127**, 124503 (2007)