

## 20 MHz から 4000 $\text{cm}^{-1}$ における 分光学的測定によるグアニジウムイオンと水の相互作用

(神戸大院理<sup>1</sup>, 分子フォト<sup>2</sup>) ○難波 英里<sup>1</sup>, 富永 圭介<sup>1,2</sup>

### The interaction between guanidium ion and water by spectroscopic methods from 20 MHz to 4000 $\text{cm}^{-1}$

(<sup>1</sup>Graduate School of Science and <sup>2</sup>Molecular Photoscience Research Center, Kobe University)

○Eri Namba<sup>1</sup>, Keisuke Tominaga<sup>1,2</sup>

**【序】** イオンの水和は生体内の種々の反応において重要な役割を果たしていると考えられており、これまでに多くの研究が行われてきた。熱力学的測定や分光学的測定により、水和水はタンパク質の機能発現や水溶液中の化学反応に関与していることが明らかになった。これはバルク水とは異なる挙動を示すと考えられているが、水和水の微視的な描像についてはまだ統一的な見解は得られていない。

グアニジウムイオン (図 1.  $\text{gdm}^+$ ) はタンパク質の変性剤として知られているが、その変性過程には 2 つの可能性が提唱されている[1]。一つは、 $\text{gdm}^+$ が直接タンパク質に結合し、タンパク質内の水素結合ネットワークを弱めることで変性が生じるというものである。もう一つは、 $\text{gdm}^+$ がタンパク質周りの水の水素結合ネットワークの構造を変えることにより、間接的に変性を引き起こすというものである。本研究では、 $\text{gdm}^+$ の存在が水のダイナミクスに及ぼす影響を調べるため、広帯域の周波数領域 (20 MHz~4000  $\text{cm}^{-1}$  (~130 THz)) における  $\text{gdm}^+$ 水溶液の測定を行った。

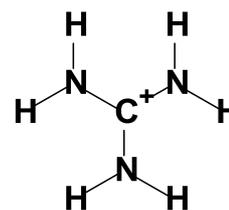


図 1.  $\text{gdm}^+$ の構造

水はこの領域で、集団的な回転緩和、水素結合ネットワークの構造揺らぎ、ライブラーシオン運動、OH 伸縮振動などの様々な運動成分を持つ。そのため、 $\text{gdm}^+$ 周辺の水和水のそれらの運動が、バルク水のそれとどのように異なるか調べた。

**【実験】** 試料はグアニジウム塩酸塩 ( $\text{gdmcl}$ ) 水溶液を 50 mM から 600 mM の比較的低濃度に調整した。まずこの濃度領域で、水和水同士の干渉がなく Beer の法則が成り立つかどうかを調べた。20 MHz から 20 GHz のラジオ波からマイクロ波領域では、ネットワークアナライザー (アジレントテクノロジー社製、E5071C) による誘電緩和測定を行った。~3  $\text{cm}^{-1}$  から~100  $\text{cm}^{-1}$  のテラヘルツ (THz) 領域は、ダイポール型の光伝導アンテナを用いて時間領域分光法 (TDS) により吸光係数・屈折率のスペクトルを得た。一方、本研究ではスパイラル型の光伝導アンテナを用いて、サブテラヘルツ領域 (~1  $\text{cm}^{-1}$  から~10  $\text{cm}^{-1}$ ) を測定することができる TDS システムを開発した。~100  $\text{cm}^{-1}$  から~600  $\text{cm}^{-1}$  の遠赤外領域では、透過型 FTIR 測定を、~600  $\text{cm}^{-1}$  から~4000  $\text{cm}^{-1}$  の中赤外領域では減衰全反射 (ATR) FTIR 測定を行った。

【結果と考察】図 2(a)にスパイラル型とダイポール型のアンテナによる電磁波のパワースペクトルを、図 2(b)にこれらのアンテナを用いて測定した水の吸収スペクトルを示す。スパイラル型アンテナはダイポール型よりもアンテナ長が長いので、共振周波数が低波数側へとシフトする。低周波数成分が増強されるため、低周波数の測定が可能となる。

次に、gdm<sup>+</sup>水溶液の誘電緩和測定の結果について議論する。測定した複素誘電率虚部のスペクトルには、イオン伝導の寄与が含まれる。そのため、イオン伝導の寄与を引き去り、図 3(a)に示す分子の配向緩和のみの成分を得た。そして、溶質の濃度上昇に伴う水の密度変化を考慮して、溶媒であるバルク水の寄与を引き、図 3(b)に示す水和水の寄与を反映している差スペクトルを得た。これを二つのデバイ緩和の和で線形解析を行った。差スペクトルの正の成分は水和水の、負の成分はバルク水の寄与と同一化した。バルク水のデバイ緩和時間 $\tau_1$ と水和水のデバイ緩和時間 $\tau_2$ を求めた。バルク水の $\tau_1$ は全濃度において~10 ps となり、文献値の 9 ps とほぼ一致した[2]。水和水の $\tau_2$ は gdmCl 濃度の増加に伴い~100 ps となった。水和水には gdm<sup>+</sup>周辺のもの、カウンターアニオンである Cl<sup>-</sup>のものが存在する。当研究室の測定結果から、この差スペクトルには Cl<sup>-</sup>の水和水の寄与は小さいことが考えられる。そのため水和水の $\tau_2$ の増加は、gdm<sup>+</sup>によるものであることが示唆された。これは gdm<sup>+</sup>のアミノ基や中心の炭素原子が、周辺の水分子と水素結合を形成し、水分子の回転運動が抑制されたためだと考えられる。

発表では、図 3 のラジオ波からマイクロ波領域の誘電緩和測定の結果以外にも、THz 領域・遠赤外領域・中赤外領域の測定結果もあわせて、gdm<sup>+</sup>の水和水の動的挙動および gdm<sup>+</sup>と水の相互作用について議論する。

#### 【参考文献】

- [1]M. Mandal, C. Mukhopadhyay, *Physical Review*, **88**, 052708 (2013).  
 [2]H. Yada, M. Nagai, K. Tanaka, *Chem. Phys. Lett.*, **464**, 166 (2008).

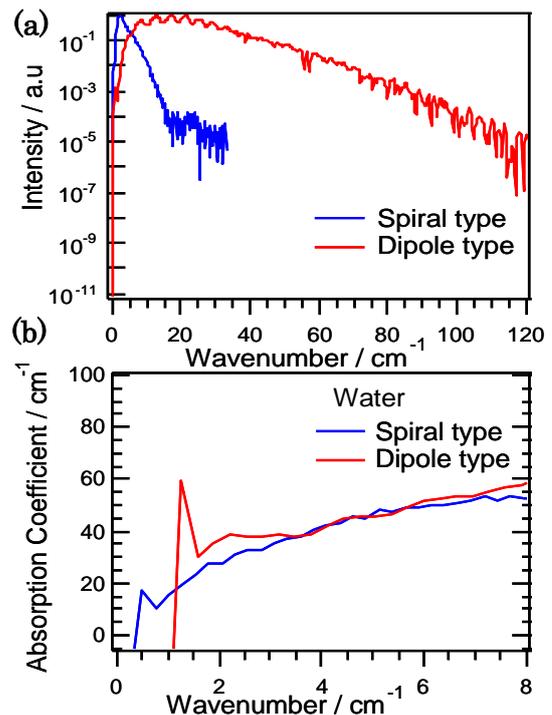


図 2. THz-TDS の(a)スパイラル型とダイポール型アンテナのパワースペクトル(b)水の吸収スペクトル

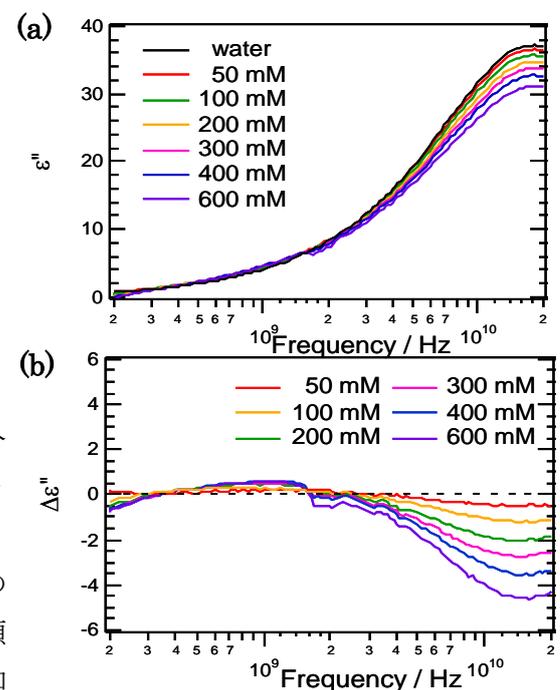


図 3. gdm<sup>+</sup>水溶液の誘電緩和測定による(a)配向緩和成分(b)差スペクトル