

異なる双性イオン膜/水界面における水の水素結合構造比較

(富山大院・工*, 東北大院・理**) ○寺田 大地*, 石山 達也*, 森田 明弘**

Comparison of Hydrogen Bonding Structure of Water at Different Zwitterionic Membrane/Water Interfaces

(Univ. of TOYAMA*, TOHOKU Univ.**)

○Daichi Terada*, Tatsuya Ishiyama**, Akihiro Morita**

【序】

生体膜を構成する代表的な双性イオンリン脂質分子としてホスファチジルコリン(PC)とホスファチジエタノールアミン(PE)が挙げられる。これらのリン脂質膜に接する水構造の理解は、生体膜の安定性やイオンの膜透過現象を理解する上で重要である。一般に、界面は分子数層程度の不均質環境にあるため、そこでの分子構造をプローブする手段は限られる。近年、水界面での分子配向や水素結合構造をプローブする手法として、ヘテロダイン検出振動和周波発生(HD-VSFG)分光法が注目されている。HD-VSFG 分光法で観測される 2 次の非線形感受率 $\chi^{(2)}$ の虚部の符号は界面に対する分子の方向を反映する(1)。例えば、気/水界面において $\text{Im}\chi^{(2)} > 0$ ($\text{Im}\chi^{(2)} < 0$)のとき、水分子は H 原子を平均的に気相側(水相側)に向けた配向をとることを意味する。実験では Mondal ら(2), Chen ら(3), Hua ら(4)により双性イオンリン脂質膜/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは 3300cm^{-1} で強くブロードな正のピークをもつと報告された。これは、界面での水の OH が双性イオン膜側を向けて配向していることを示している。しかし、実験だけでは詳細な界面構造を議論することができない。以前の研究(5)では、1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine (POPC)/水界面での水素結合構造を、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて解明した。今回の研究では、POPC と比べて、疎水基の長さが異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycero-3-phosphatidylcholine(DPPC)、頭部基が異なる 1,2-dipalmitoyl-*sn*-glycerol-3-phosphatidylethanolamine (DPPE)、そして代表的な双性イオン界面活性剤である N,N-dimethyl dodecylamine N-oxide (DDAO)の界面の水の水素結合構造を HD-VSFG スペクトルの観点から議論する。

【計算方法】

MD トラジェクトリー計算において、水、脂質分子に対してそれぞれ TIP3P, modified CHARMM36(5) モデルを用いた。シミュレーションセル中央に水 600 分子の液膜を配置し、それを挟むように脂質分子を配置した。GROMACS を用いて 30ns の平衡化を行った後、スペクトル計算プログラム Calnos を用いて、HD-VSFG スペクトルを計算した(6)。それぞれ初期構造の異なる 128 本のトラジェクトリー計算を行い、30ps のサンプリング計算から合計 $30\text{ps} \times 128 \approx 4\text{ns}$ のアンサンブル平均を行った。

【結果と考察】

図1に, Mondal ら(2), Chen ら(3), Hua ら(4) が報告した双性イオン膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す. 双性イオンリン脂質膜/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルには, 3300cm^{-1} に強いブロードな正のピーク, 3550cm^{-1} 付近に弱い正のピークがみられる. また, Chen らの DPPE/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは DPPC/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルよりもわずかに小さくなっていることがわかる. そして, DDAO/水界面での $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは低波数側($\sim 3400\text{cm}^{-1}$)に正のピークを持ち, 高波数側($3400\text{cm}^{-1}\sim$)に負のピークがみられる. 図2に MD 計算で求めた $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルを示す. POPC/水界面と DPPC/水界面での計算結果は実験で示された PC 膜/水界面での低波数(3300cm^{-1})の強いブロードな正のピークと高波数(3550cm^{-1})付近の弱い正のピークを再現している. また, DPPE/水界面では, Chen らの実験結果と同様に $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルが小さくなることが確認できる. これは, OHを膜側に向けた水分子が減少したためであると考えられる. また, DDAO/水界面では, $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルは低波数側の正のピークと高波数側の負のピークを定性的に再現した. 発表当日は, これらの界面での水分子の配向構造, 水素結合構造と $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトルの詳細に関して詳しく議論する予定である.

References

- (1) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 204704.
- (2) J. Mondal, S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 134, 7842.
- (3) X. Chen, Z. Hua, W. Hua, H. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11336-11342.
- (4) W. Hua, D. Verreault, H. Allen, *Chem. Phys. Chem.*, **2015**, 16, 3910.
- (5) T. Ishiyama, D. Terada, A. Morita, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2016**, 7, 216.
- (6) T. Ishiyama, T. Imamura, A. Morita, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 8447.

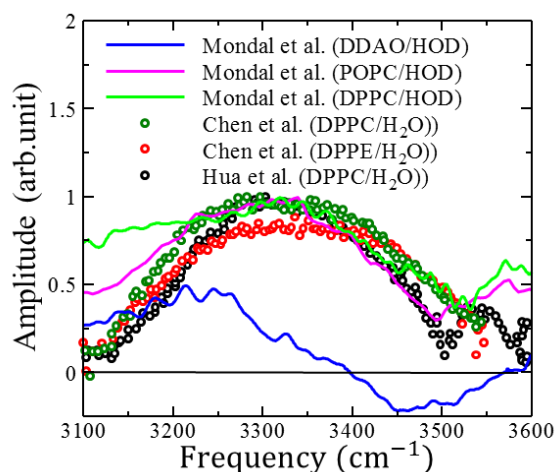


図1. Mondal *et al.* (2), Chen *et al.* (3), Hua *et al.* (4)が報告した双性イオン膜/水界面の $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル

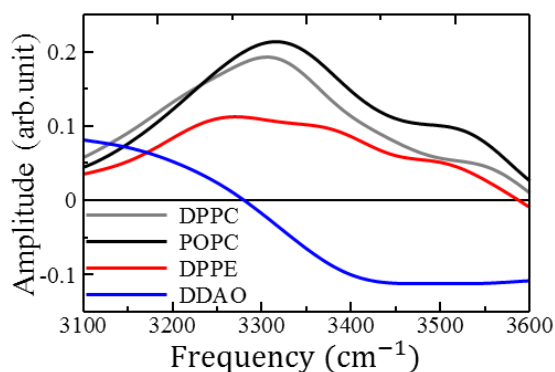


図2. 計算で求めた $\text{Im}\chi^{(2)}$ スペクトル