

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 16 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685005

研究課題名(和文) 空間捕捉された水和生体分子イオンの温度制御：熱力学とレーザー分光の融合

研究課題名(英文) Spectroscopic and thermodynamic studies on temperature-controlled biomolecules with water

研究代表者

迫田 憲治 (Sakota, Kenji)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80346767

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 23,200,000円、(間接経費) 6,960,000円

研究成果の概要(和文)：孤立気相中に生成した分子クラスターを極低温から加熱し、この系に気相赤外分光法を適用することによって、分子クラスター内における水和構造ゆらぎに関する知見を得た。また、生体関連分子がもつフレキシブルな側鎖の折れ畳み構造と側鎖に結合した水分子が形成する水和構造が、お互いに相関をもちながら変化する様子を捉えることに成功した。今回観測された現象は、系のもつエネルギーではなく、エントロピー効果によって駆動されていることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We applied infrared depletion spectroscopy for molecular clusters in the gas phase which was heated up from low to high temperature. Based on experimental and theoretical results, we got information on structural fluctuations of the hydrated clusters. One of these clusters shows the re-folding of side chain conformations and the structural fluctuations. There is a correlation between these dynamic processes. The entropic effect play an important role in the phenomena observed in this study.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：クラスター 赤外分光

### 1. 研究開始当初の背景

生体分子とそれを取り囲む水との間に形成される水素結合ネットワークは、タンパク質のような生体巨大分子の構造安定性や機能発現に重要な役割を果たしている。生体中では、周囲の環境と熱エネルギーの交換が可能であるため、熱のやり取りに起因する水素結合の解離と生成が頻繁に繰り返されている。このような水素結合の動的な「ゆらぎ」は、生体分子の機能発現にも影響を及ぼすことが予想される。しかしながら、実際の生体中で水素結合のゆらぎを分子レベルで観察することは、系が複雑なために非常に難しい。一方、孤立気相中における水素結合クラスターの研究では、単純化された系を真空環境下に置くことによって、水素結合を分子レベルで調査することが可能になった。特に、水素結合構造を鋭敏に反映する  $3\mu\text{m}$  帯のレーザー赤外分光と高精度量子化学計算を組み合わせることによって、水素結合クラスターの安定構造や水素結合様式などが解明されてきた。しかしながら、単純化された系である気相中での水素結合クラスターにおいても、水素結合の組み換えのような動的な振る舞いに関する研究例は殆ど存在しない。また、通常、分子クラスターは極低温に冷却されているため、自由エネルギーに対するエントロピーの効果を見出すことが非常に難しい状況であった。

### 2. 研究の目的

本研究では、孤立気相中に生成した分子クラスターを極低温から加熱することにより、今までの研究では、殆ど明らかにされてこなかった、水和構造の動的な振る舞いを実験的に観測し、その駆動力が何であるのかを解明することを目的とした。

### 3. 研究の方法

クラスターイオンの生成法としては、エレクトロスプレーイオン化法、および光イオン化法を用いた。真空中に生成したクラスターイオンの電子スペクトルおよび赤外スペクトルを測定した。クラスターの内部エネルギー（温度）を増加させたときのスペクトル変化の様子を観測した。また、量子化学計算を行うことによって、分子クラスターの安定構造、振動数、各安定構造を結ぶポテンシャルエネルギー曲面を計算した。量子化学計算は全て Gaussian09 を用いて行った。

### 4. 研究成果

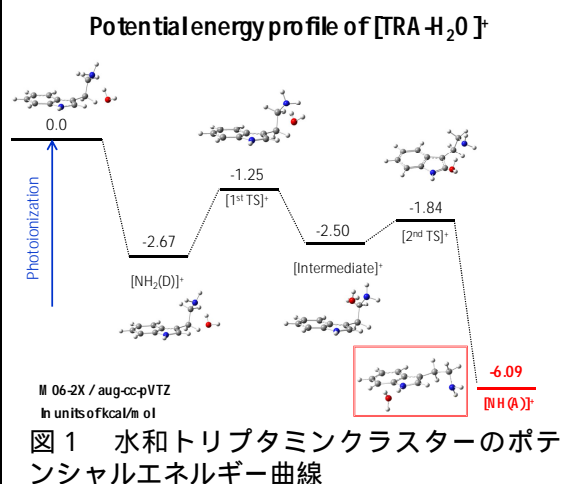
神経伝達分子の水和クラスターにおける水和構造ゆらぎ

神経伝達物質の1つであるセロトニンの水

和クラスターの電子スペクトルおよび赤外スペクトルを測定した。クラスターが中性で極低温に冷却されているときには、水分子は2か所の安定な水素結合サイトにトラップされていた。しかしながら、イオン化し、クラスターの内部エネルギーが増加すると、セロトニンに水素結合した水分子が、2つの水素結合サイトの間を行き来していることが明らかになった。このことは、分子クラスターが極低温から加熱され、クラスターのもつ内部エネルギーが増加することによって、セロトニンの水和構造がゆらぐことを明確に示している。また、実験結果と理論計算を比較することによって、今回観測された水和構造ゆらぎは、エントロピーによって駆動されていることがわかった。

水和構造の再配向によって誘起されるフレキシブルな側鎖の再配向

神経伝達物質の前駆体であるトリプタミンは、インドール骨格にフレキシブルな側鎖が結合した分子であり、極低温に冷却された状態では、幾つかの方向に側鎖の配向が固定されていることが分かっていた。水和トリプタミンクラスターを極低温から加熱し、系の内部エネルギーを増加させると、側鎖の先端付近に水素結合していた水分子が、インドール骨格のNH基まで移動してくることが分かった。また、この水分子移動に伴い、トリプタミン側鎖の折れ畳み構造が再配向を起こすことも明らかになった。このことは、水分子が移動することによって生じる水和環境の変化にตอบสนองして、フレキシブルな側鎖が、異なる安定構造に折れ畳まれることを示しており、水和環境変化と側鎖の折れ畳みが相関をもっていることを明確に示すことができた。



配置エントロピーが駆動する水和構造ゆらぎ

アミノ酸の1つであるフェニルアラニンと類似の分子骨格を有するフェニルエタノ

ールの水和クラスターに関して、電子スペクトルと赤外スペクトルの測定を行った。極低温の状態では、水分子がフェニルエタノールの側鎖の配向をロックしているため、水和構造の動的な変化は全く観測されない。しかしながら、クラスターの内部エネルギーを増加させるに従い、水分子が複数の水素結合サイトをへりめぐることが分かった。このことは、クラスターが「凍った」状態から、「溶けた」状態に変化したことを明確に示している。また、このクラスターでは、水和構造ゆらぎによって、側鎖のOH基と水分子との間に形成された水素結合が解離と再形成を繰り返していることが分かったが、このような振る舞いは、側鎖のOH基と水分子とが水素結合している配置としていない配置との数の違いに起因している。すなわち、今回観測された水和構造ゆらぎは、系の配置エントロピーに駆動されていることが明らかとなった。

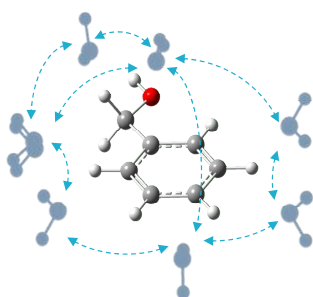


図 2 水和フェニルエタノールクラスターの水和構造ゆらぎ

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7 件)

Kenji Sakota, Markus Schutz, Matthias Schmies, Raphael Moritz, Aude Bouchet, Takamasa Ikeda, Yuuki Kouno, Hiroshi Sekiya, Otto Dopfer, 'Weak hydrogen bonding motifs of ethylamino neurotransmitter radical cations in a hydrophobic environment: infrared spectra of tryptamine<sup>+</sup>-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters (n<6)' Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 3798-3806 (2014)  
査読有  
DOI: 10.1039/C3CP54127D

Kenji Sakota, Satoshi Harada, Hiroshi Sekiya, 'Infrared spectroscopy of hydrated N-(2-phenylethyl)acetamide clusters: The electron-redistribution within the solute weakens local hydrogen bond' Chem. Phys., 419, 138-144 (2013)  
査読有  
DOI: 10.1016/j.chemphys.2013.01.020

Kenji Sakota, Yuuki Kouno, Satoshi Harada, Mitushiko Miyazaki, Masaaki Fujii, Hiroshi Sekiya, 'IR spectroscopy of monohydrated tryptamine cation: Rearrangement of the intermolecular hydrogen bond induced by photoionization' J. Chem. Phys., 137, 224311 (2012)  
査読有  
DOI: 10.1063/1.4769878.

Takamasa Ikeda, Kenji Sakota, Yukio Kawashima, Hiroshi Sekiya, 'Photoionization-induced water migration in the hydrated trans-formanilide cluster cation revealed by gas-phase spectroscopy and ab initio molecular dynamics simulation' J. Phys. Chem. A, 116, 3816-3823 (2012)  
査読有  
DOI: 10.1021/jp301804w

Gastavo Pino, Ivan Alata, Claude Dedonder, Christophe Jouvot, Kenji Sakota, Hiroshi Sekiya, 'Photon induced isomerization in the first excited state of the 7-azaindole-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> cluster' Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6325-6331 (2011)  
査読有  
DOI: 10.1039/C1CP00015B

Kenji Sakota, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya, 'Entropy-driven rearrangement of the water network at the hydrated amide group of the trans-formanilide-water cluster in the gas phase' Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6411-6415 (2011)  
査読有  
DOI: 10.1039/C0CP02836C

Kenji Sakota, Satoshi Harada, Yuiga Shimazaki, Hiroshi Sekiya, 'Photoionization-induced water migration in the amide group of trans-acetanilide-(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> in the gas phase' J. Phys. Chem. A, 115, 626-630 (2011)  
査読有  
DOI: 10.1021/jp111737y

[学会発表](計 9 件)

K. Sakota, "Ionization-induced fluctuation of hydration structures probed by IR spectroscopy" 15th Asian Chemical Congress (Resorts World Sentosa, シンガポール, 2013 年 8 月)

K. Sakota, "Hydrogen-bond fluctuation in microsolvated biomolecule" Japan-Korea Symposium for Molecular Science (北野プラザ 六甲荘, 2013 年 7 月)

K. Sakota, "Rearrangement and fluctuation of hydrogen bond in gaseous cluster cations" Asian International Symposium, Annual meeting of the

International Symposium, Annual meeting of the Chemical Society of Japan (立命館大学, 2013年3月)

K. Sakota, "Rearrangement of hydrogen bond observed in hydrated molecular clusters" 2012 Workshop on exploring the structures and dynamics of water at interfaces (Institute of atomic and molecular sciences, 台湾, 2012年6月)

K. Sakota, "Fluctuation of hydrogen bond in the gas phase: Large amplitude floating of a water" The 16th East Asian workshop on chemical dynamics (National Tsing Hua University, 台湾, 2012年4月)

迫田憲治, 「ゆらく反応場の理解を目指して」 次世代分子科学に向けた複合研究討論会 (分子科学研究所, 2012年3月)

K. Sakota, "Spectroscopic study on the rearrangement of the water network at the hydrated amide group in the gas phase", The 14th Asian chemical congress (Queen Sirikit National Convention Center, タイ, 2011年9月)

K. Sakota, "Excited-state multiple-proton transfer on 7-azaindole clusters probed by frequency and time-domain spectroscopy", The 3th symposium on gas-phase reaction dynamics and laser spectroscopy (Daejeon Convention Center, 韓国, 2011年8月)

K. Sakota, "Rearrangement of hydrogen-bonded network observed at the hydrated amide group in the gas phase", The 15th East Asian workshop on chemical dynamics (POSTECH, 韓国, 2011年5月)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕  
ホームページ等

<http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/Kouzou/str3j.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

迫田憲治 (SAKOTA, KENJI)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 80346767