プレスリリース

慶應義塾大学

2017 年 12 月 25 日

報道関係者各位

慶應義塾大学

糖水溶液に潜む水分子の特異な振動運動メカニズムを解明

ー水を通して分子を見る、次世代分子センシングへの応用に期待ー

慶應義塾大学大学院理工学研究科の友部勝文（博士課程 3 年）、山本詠士特任助教、医学部のドゥシャン・コイッチ特任講師、安井正人教授、理工学部の佐藤洋平教授、および泰岡顕治教授の研究グループは、グルコースなどの単糖水溶液中の水分子の振動運動が、通常の水分子と比較して高速振動している現象（ブルーシフト）を実験および分子シミュレーションの双方で見出し、そのブルーシフトの分子メカニズムを世界で初めて解明しました。

水分子は、我々の体の約 7 割を構成する物質であることから、生物学・医学において極めて重要な分子であると言えます。本研究は、理工学部・医学部の研究者の連携により行われており、「水」という共通テーマを通して生命現象の理解に取り組んでいます。本研究では、単糖水溶液を対象とした実験および分子シミュレーションを行うことで、溶質である単糖周りの水分子が通常の水分子と比較して、高速振動していることを発見しました。さらに、このような水分子が単糖周りでどのように分布しているかを明らかにし、溶媒である水分子の振動運動と溶質との相互作用の関係解明に大きく貢献しました。これらの知見は、水分子の振動運動を通して生体分子の変化を理解することができる可能性を示しており、次世代分子センシング・診断法への応用が期待されます。

本研究成果は 2017 年 12 月 22 日（現地時間）に米国科学誌「Science Advances」に掲載されました。

１．本研究のポイント

・グルコースなどの単糖水溶液において、単糖との相互作用によって水分子の振動運動が高速になっていることを発見しました。
・分子シミュレーションによって、その高振動運動の分子メカニズムを明らかにしました。

２．研究背景

水分子は、我々の体の約 7 割を構成する物質であること、また特異な熱力学的特性を持つことから、様々な分野において重要な研究対象です。水分子は、O-H の長さが約 10^{-10} m と大変小さい物質であるため、直接観察することは非常に困難です。水分子は、酸素原子と水素原子がそれぞれバネで結ばれた様な状態にあるため、O-H が振動運動を行っています。このような水分子の振動は、分光法（※1）によって観察することが可能であり、振動運動の強さを波長ごとに並べたもの（スペクトル）によって特徴付けられます。水分子のスペクトルは、周辺環境や他の物質との相互作用によって敏感に変化することが知られており、スペクトルの変化を見ることで、水分子の様態やダイナミクスを理解することができます。

近年、特定の溶液を対象とした分光法によって、溶質の水和殻（※2）中の水分子が、通常の水分子に比べてスペクトルのピークが高振動数側にシフトする現象（ブルーシフト）が報告され、大きな注目を浴びています。これら水和殻中の水分子は、溶質の安定性や機能、表面反応に決定的な役割を

果たすことから、分子レベルの現象解明が求められていました。しかし、ブルーシフトを示す水分子がどのような状態によって生じるのか、詳しい分子メカニズムは未解明でした。

３．研究内容・成果

◆　**グルコース水溶液中のブルーシフトの発見**

本研究では、グルコースなどの単糖水溶液を対象に、ラマン分光法および分子シミュレーションによる双方向的アプローチを行うことで、長年未解明であったブルーシフトの分子メカニズムを解明しました。まず、ラマン分光法によって、濃度の異なる複数のグルコース水溶液のスペクトルを測定しました。次に、Self-modeling curve resolution（SMCR）法（※3）を用いて、溶質由来のスペクトル変化だけを抽出したことで、単糖との相互作用に起因したブルーシフトを示す水分子が存在することを見出しました。

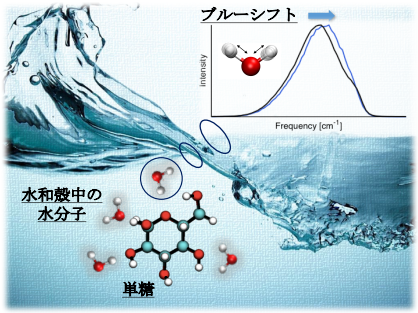

図 1：単糖水溶液中のブルーシフトの概念図。水溶液の中では、単糖水和殻中の水分子は特異な構造をしています。本研究によって、このような水分子がブルーシフトを示すことを発見しました。

◆　**ブルーシフトの分子メカニズムの解明**

本研究では、分子シミュレーションの一つである第一原理分子動力学シミュレーション（※4）を用いることで、単糖と相互作用している水分子のうち、どのような水分子がブルーシフトを示すのか調べました。本研究で用いた分子シミュレーションでは、原子一つ一つの動きを直接観察することが可能です。まず単糖周りの水分子の分布について調べたところ、ブルーシフトを示す水分子は、単糖周りのどこか特定の場所に局在しているわけではなく、広がりを持って点在していることがわかりました（図 2A）。さらに、このようなブルーシフトを示す水分子は第一水和殻の外側に位置するように分布していること、その中でも外側を向いている OH の振動が特に強いブルーシフトを示すことを世界に先駆けて解明しました（図 2B）。

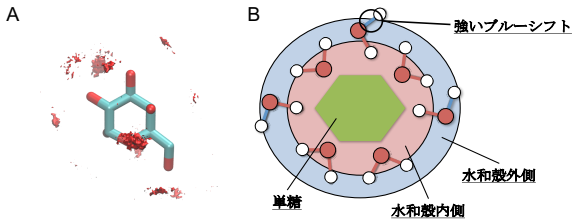

図 2：ブルーシフトの分子メカニズム。（A）単糖周りの水和殻の様子であり、ブルーシフトを示す水分子が多く存在する部分。ブルーシフトは、水素結合の弱まりに起因することが知られており、ここでは水素結合が弱まった水分子を近似的に赤で示しています。（B）強いブルーシフトを示す水分子の分布の概念図です。

４．今後の展開

本研究成果は、溶液中の水分子におけるブルーシフトの分子メカニズムを明らかにしたことから、水和殻構造とスペクトル変化を結びつけることができました。これらの知見は、溶質種固有の水分子スペクトル変化を用いた次世代センシング法の確立に貢献することが考えられます。さらに、溶質の安定性や機能における水分子の役割の解明につながるため、生物・医学・化学を超えた、様々な分野への波及効果も期待されます。

＜原論文情報＞

雑誌名: Science Advances
論文タイトル: Origin of blue shift of water molecules at interfaces of hydrophilic cyclic compounds
著者: Katsufumi Tomobe, Eiji Yamamoto, Dusan Kojić, Yohei Sato, Masato Yasui, Kenji Yasuoka
doi: 10.1126/sciadv.1701400

＜用語説明＞

※1 分光法 : 光を始めとする電磁波を用いて、対象物質との相互作用によって変化した電磁波を観察し、物質の性質を調べる手法です。

※2 水和殻:溶液において、溶質周りに存在する近接した水分子集団を指します。これらの水分子は、溶質と水素結合を形成し、溶質の安定性や機能に大きく関わります。

※3 SMCR 法 : 多変量解析手法の一つであり、溶質および溶質によって引き起こされた溶媒のスペクトル変化を抽出することがきます。

※4 第一原理分子動力学シミュレーション : 粒子の動きをコンピュータ上で再現する手法です。分子動力学シミュレーションは、ニュートンの運動方程式を解くことで、原子を時々刻々と動かすことができる手法です。第一原理分子動力学シミュレーションは、量子力学的効果も取り扱うことが可能な手法であり、分子の内部振動などを再現することができます。

※ ご取材の際には、事前に下記までご一報くださいますようお願い申し上げます。
※ 本リリースは文部科学記者会、科学記者会、各社科学部等に送信させていただいております。

・研究内容についてのお問い合わせ先
慶應義塾大学 理工学部 機械工学科　教授　泰岡　顕治（やすおか　けんじ）
TEL：045-566-1523　FAX：045-566-1495　E-mail：yasuoka@mech.keio.ac.jp

・本リリースの配信元
慶應義塾広報室（竹内）
TEL：03-5427-1541　FAX：03-5441-7640
Email：m-koho@adst.keio.ac.jp　http://www.keio.ac.jp/