

# A3-03

## 水圏における水分子の動的様態を評価するシミュレーション技術の開発とその応用

金 鋼 (阪大院基礎工)

水分子は水圏機能材料における機能発現を決定する。そこで不凍水、結合水、自由水、バルク水、などと様々に界面水概念が登場してきた。水分子の状態を議論する場合には、その存在環境を決めている高分子との相互作用を無視できない。特に、高分子中に水分子と水素結合する官能基が存在すれば、局所的に水素結合ネットワークが強く張られることから、バルク状態にある水分子の水素結合との差異を理解するかが重要となる。そこで、水圏機能材料の学理を深化させる上で水素結合の分類による界面水概念を交通整理することが必須であり、分子動力学(MD)シミュレーションによる解決を目指している。

poly(2-methoxyethyl acrylate) (PMEA)は優れた血液適合性を示す材料であり、血液に直接接触する人工透析・人工血管などの人工臓器への応用が進められている。PMEA 表面に血液が付着するとき、特に血液中のタンパクより水が吸着することでタンパク等の結合が弱くなるのが PMEA の高い血液適合性の由来とされており、PMEA 内部の水の挙動を明らかにする研究に多くの注目が集まっている。走査熱量計(DSC)を用いた測定から、高分子との結合度合いによって自由水、不凍水、それらの中間的相互作用をとる中間水の3つの状態が存在しているとされている[1]。

本研究では MD シミュレーションを用いた水を含んだ PMEA を計算し、水分子が持つ水素結合の結合先であるアクセプター酸素(カルボニル酸素・メトキシ酸素・水分子酸素)により起こり得る全ての状態を分類し解析した[2]。また、poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (HEMA)および poly(1-methoxymethyl acrylate) (PMC1A)でも同様の解析をおこない、側鎖末端基と側鎖長が水素結合に及ぼす影響も調べた。その結果、含水率が減少するにしたがって、いずれの官能基に結合した水素結合寿命は遅くなり、水分子は高分子官能基近傍に長時間滞留することを見出した。興味深いことに、実験的な飽和含水率である 9 wt%における PMEA の

メトキシ酸素の水素結合寿命は、 $10^2$ - $10^3$  ps の時間スケールで特徴付けられ、HEMA と PMC1A で見られるものよりも 1 桁近く速いことがわかった。この PMEA 中のメトキシ酸素基と水素結合した水分子の時間スケールは、NMR 分光法で特徴づけられた「中間水」の時間スケールと近いことがわかった。同時に、水分子同士の水素結合寿命とも同程度であり、メトキシ酸素と水素結合した水分子は、周囲の水分子と協調しながら緩く相互作用する描像を示唆している。

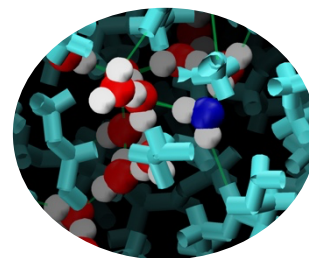
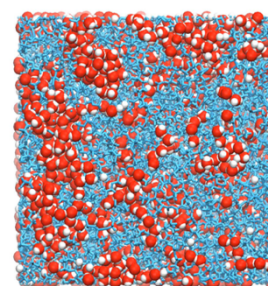


図1. PMEA 中にある水分子のシミュレーション. 緑色の線は水素結合を表す. 青色の水分子が、周りにある水分子(赤色)との水素結合を切り替えながら、PMEA との水素結合を切断し移動する様子が見られる。

1) M. Tanaka, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019** 92, 2043.

2) K. Shikata, T. Kikutsuji, N. Yasoshima, K. Kim, N. Matubayasi, *J. Chem. Phys.* **2023**, 158, 174901.

### PROFILE

金 鋼 (大阪大学大学院基礎工学研究科 准教授)

京都大学大学院情報学研究科数理工学専攻博士後期課程を経て、2003 年 JST 博士研究員、2006 年分子科学研究所助手、2007 年 同助教、2013 年新潟大学大学院自然科学研究科准教授、2016 年より大阪大学大学院基礎工学研究科准教授。博士 (情報学)。専門は、ソフトマター化学工学。受賞歴は、2011 年日本物理学会若手奨励賞、2015 年分子シミュレーション学会学術賞。