

1. 研究課題名：質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法の開拓による水和ネットワーク構造研究

2. 研究期間：平成16年度～平成18年度

3. 研究代表者：三上 直彦（東北大学・大学院理学研究科・教授）

#### 4. 研究代表者からの報告

##### (1) 研究課題の目的及び意義

『水素結合』は、自然界に普遍的に現れる分子間相互作用であり、例えば、DNA 遺伝情報伝達機構など、その特異な分子間力の特徴は至る所で巧妙に利用されている。このような水素結合に関する自然科学的興味は一層深化発展し、なかでも、化学物質の物性・機能に関わる水和現象を分子レベルでとらえることは、将来の生命科学研究分野における酵素タンパク質の高次構造や諸機能メカニズム研究推進に不可欠な分子構造情報を提供する意味で、今後の重要な発展動向の一つである。

本研究では、このような発展動向を意識して、下記の3研究課題を推進し、水和系分子クラスターの水素結合ネットワーク構造の分子レベル解析や転換機構解明を行う。

- ① 質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法の開拓：超音速分子線高分解能質量分析法と非線形多重共鳴レーザー振動分光法を結合した新分光解析装置を開拓し、特定物質種を選別して内部量子状態を分光解析する次世代型物質解析手法として確立する。
- ② 水和現象における水素結合ネットワーク構造研究：「水」の重要性に注目して、水クラスターあるいは水和クラスターにおけるサブナノからナノメートルサイズの水素結合ネットワーク構造解析を行い、水和現象あるいは溶媒和の分子レベルでのクラスターモデルを構築する。
- ③ 未踏水素結合研究領域の開拓＝イオン状態での新奇・特異水和クラスター構造研究：イオン状態（正イオン、負イオン）の水素結合構造研究は未踏領域であり、新奇あるいは特異水素結合研究は、多くのイオン性官能基を有するタンパク質などの生体機能発現機構やホールディング機能解析研究進展に寄与する分子構造情報となる。

##### (2) 研究成果の概要

最高性能のサイズ選別レーザー分光解析装置を開拓して、単分子からナノメートルサイズにいたる各種水素結合クラスターのネットワーク構造の分光学的解明を世界に先駆けて推進して、水和現象の物理化学研究を深化させるとともに、水素結合に関わる未踏研究領域の開拓を実践した。

主要成果は以下の通りである。

- ① 質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法の開拓
  - 1) 世界に比類ないサイズ選別振動分光計測法を開拓し、巨大クラスター分子間構造解析法を確立した。
  - 2) その手法を希ガス真空紫外光発生源と結合した新規振動分光解析法を開拓した。
- ② 水素結合ネットワーク構造研究
  - 1) H<sup>+</sup>付加水和クラスターについて、2量体から100量体超の巨大サイズにいたる水素結合構造解析に成功し、ネットワーク構造形態の変遷過程とその特徴を解明した。また、その形態が中性水クラスター構造とは全く異質であることを初めて解明し、生体巨大分子機能に関連する重要な水和構造情報を得た。
  - 2) H<sup>+</sup>付加メタノールクラスターの特異なネットワーク構造解明、水・アルコール混合クラスター系の構造解析などにも成功した。
  - 3) 真空紫外光と結合した新規分光法は、NH<sub>3</sub>やCH<sub>3</sub>OHなど親水性基本分子のクラスターの分子間構造解析に有効であることを実証した。
- ③ 未踏水素結合構造研究
  - 1) ケイ素化合物のSi-H基による“2水素結合”を発見し、初めてその新奇水素結合構造を分光学的に解明した。
  - 2) 微弱水素結合であるCH/⋅型水素結合エネルギーの精密計測を実践し、精密計算理論解析法への指針を提供した。
- ④ 関連研究
  - 1) フェニルジシラン類の分子内電荷移動に関わる分子内構造変化や水和構造・溶媒和構造変化の時間分解赤外分光法による実証、
  - 2) ベンズニトリル負イオンクラスター等のマイクロ溶媒和構造の光電子脱離分光計測法による解明、など凝集系物性の分子レベル構造解明を実践した。

#### 5. 審査部会における所見

##### A (期待どおり研究が進展した)

本研究課題では自然科学の中で重要な役割を演じる水素結合の構造的特徴に注目して、質量選択・レーザー多重共鳴振動分光法を高度化させ、従来困難であった巨大な水和ネットワーク構造を解明するとともに、多様な水素結合構造を見出し、多くの画期的な成果を上げている。本研究で確立した振動分光を駆使した高度な分光学的解析は、理論化学に定量的な指針を与えると同時に、種々の化学物質の同定、機能解析などへの波及効果が期待でき、生命科学研究での新しい方法論に発展しうる特徴をもつ。これらの研究成果は国際的に注目される学術論文誌に多数発表され、国内外で高く評価されていることから、本研究グループは期待通りの研究成果を上げたものと判断した。今後は生体分子の高次構造などの複雑系への展開を強く期待したい。