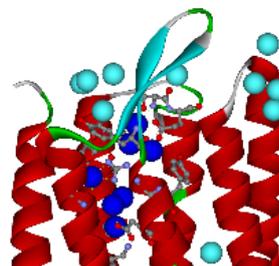


ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	1. 分子分光学および分子集合体の構造
中項目	1-7. クラスタ
小項目	1-7-3. 水素結合クラスタ

概要（200字以内）

赤外分光と高精度量子化学計算の発展により、孤立状態における水などの極性分子からなる大サイズクラスタ、核酸塩基対などの生体分子の水素結合クラスタの構造が決定された。励起状態の研究では、 $\pi\sigma^*$ 状態経由の光反応および多重プロトン移動反応機構が解明されている。今後、巨大サイズの水素結合クラスタの構造、ゆらぎがダイナミクスに及ぼす効果、生体における水クラスタの役割についての解明が期待される。



タンパク IC3W (赤) の膜を通過する水クラスタ(想像図)

現状と最前線

水素結合は最も基礎的な化学結合の一つであり、極性溶媒や生体など自然界において重要な役割を果たしている。水などの極性分子同士が互いに水素結合すると分子集団（クラスタ）を形成する。典型的な水素結合の強度は共有結合のおよそ3分の1であり、容易に結合の組み換えが起こる。極性分子や塩基対は、プロトンの供与体及び受容体となる。水素結合はファンデルワールス結合と異なり、結合に方向性がある。水素結合の適度な結合強度と結合の方向性は、多様な構造とサイズをもつ水素結合クラスタが生成するもととなっている。

気相における水素結合クラスタの構造の解明は、凝縮相や生体における複雑なクラスタ構造、プロトン・水素移動反応などのダイナミクス解明の基礎となる。赤外（IR）分光法は、分子間水素結合に関与しているOH基やNH基が関与する分子間水素結合の強度について直接的な情報を与える。高出力で低波数領域（ 1000cm^{-1} ）まで発振できるIRレーザーが導入され、豊富なデータが得られている。IR分光と高精度量子化学計算の結果を組み合わせることにより、芳香族分子・溶媒和クラスタ、プロトンが付加した水クラスタ、金属・溶媒和クラスタの構造と分子間相互作用の研究において、顕著な成果が報告されている。東北大（三上・藤井）と米国のグループが、プロトンが付加した水クラスタ（ $n=4-27$ ）の水素結合ネットワークの特徴的形態を明らかにした成果、巨大な水クラスタ負イオン（ $n\leq 200$ ）において溶媒和電子がクラスタ表面に付着していることを示した Newmark らの成果は、今後の巨大クラスタの構造と物性の解明に繋がるものであり、注目されている。グラフィイトに生体分子を混合してレーザー蒸発させることによって、核酸塩基対などの生体分子クラスタを気相におい

て生成させることが可能となった。IR 分光と量子化学計算を組み合わせることにより、核酸塩基対の安定構造と水素結合相互作用について新規な情報が得られており、これらは、生体における水素結合の役割を解明するための手掛かりを与える。

O-H...O、N-H...N、N-H...O などの分子間水素結合をもつクラスターにおいて、水素原子は 2 個の重い原子間を移動できる。プロトン移動は、水や氷、生体中のダイナミクス解明のために重要である。水素移動においては、水素原子が軽いため、ポテンシャル障壁を透過する量子トンネル効果が生じるので、強い興味をもたれている。以下、顕著な成果を挙げる。(1) Domcke らは、これまで光反応には関与しないと考えられていた π 電子が反結合性の σ 軌道に励起される $\pi\sigma^*$ 励起状態が、水素原子移動や NH 基や OH 基の光解離に重要であることを理論的に示した。実際、フェノール・ $(\text{NH}_3)_n$ ($n=2-5$) 等のクラスターにおいて、 $\pi\pi^*$ 状態励起後、 $\pi\sigma^*$ 状態を経由する水素原子移動が観測された。(2) 自然界において、核酸塩基対の安定構造が Watson-Crick 構造 (右図) のみであることに疑問がもたれていた。Watson-Crick 構造の核酸塩基対のみが、 $\pi\pi^*$ 状態に光励起後、 $\pi\sigma^*$ 状態を経由して高速で光エネルギーを基底状態に緩和することができ、光化学的反応が生じにくいことが実験と量子化学計算から示された。(3) 塩基対を紫外光で励起すると、2 重水素移動により互変異性が生じる。この現象が突然変異を引き起こす原因の一つと考えられている。モデル塩基対である 7-アザインドール 2 量体の反応機構が段階的機構か協奏的機構かについて長年論争されてきたが、最近の研究から、2 重水素移動は協奏的に生じることが明らかにされた。(4) 報告例は少ないが、表面や生体内の水クラスターの構造と動的挙動について解明されつつある。



グアニン-シトシン
Watson-Crick 構造

水素結合クラスターの研究は、生体分子機能において水がどのような役割を果たしているかなど、これまでアプローチが困難であった課題について、分子レベルで挑戦できる段階に達している。当該分野において国内研究者は重要な貢献をしてきたが、今後、発展が予測される表面や生体分子クラスター等の複雑な系についての研究は遅れている。当該分野の研究の推進のためには、新しい計測法の開発が不可欠であるが、国内の研究資金は不十分である。水素結合の研究は、物理化学の最も基礎的課題の一つであり、今後、更に積極的に推進する必要がある。

将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - 揺らぎが水素結合ネットワークやプロトン・水素移動に及ぼす効果の解明。
 - 生体機能における水クラスターの役割
 - 水などの巨大サイズ (数百) の水素結合クラスターの計測法の開発と物理化学的性質の解明。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - どのサイズの巨大水素結合クラスターをつくとバルクの性質が現われるか。

キーワード

水素結合クラスター、レーザー分光、生体分子、孤立気相分光、プロトン・水素移動

(執筆者: 関谷 博)