業績紹介：カプセルマトリックスによる硫黄クラスターの精密質量分析法

松野 匠　（東工大化生研・修士課程学生）
山科雅裕（東工大化生研・博士研究員）
吉沢道人（東工大化生研・A03 分担研究者）

論文題目：" Exact Mass Analysis of Sulfur Clusters upon Encapsulation by a Polyaromatic Capsular Matrix "
著者：Sho Matsuno, Masahiro Yamashina, Yoshihisa Sei, Munetaka Akita, Akiyoshi Kuzume, Kimihisa Yamamoto, and Michito Yoshizawa*
雑誌巻号：*Nature Commun.*, **2017**, *8*, 749.

質量分析は化合物の構造を決定する上で必要不可欠なツールである。とりわけ、NMR や UV-vis 分析が困難な無機クラスターの場合、質量分析が溶液状態での唯一の構造決定法となる。しかしながら、中性の無機クラスターは、イオン化の過程で容易に分解するため、通常の質量分析法では正確な質量の決定が困難であった。硫黄は自然界に存在する代表的な無機クラスターであり、30 種類以上の同素体が報告され、特異な物理的・化学的性質を有する（図 1 右）。最も安定な環状硫黄クラスター**S_8**であっても、質量分析条件で分解する。

今回、分子カプセル **1**（図 1 左）[1,2]をイオン性のマトリックスとして活用し、中性の硫黄クラスター**S_8**を丸ごと包むことで、精密な質量分析に成功した。また、カプセルマトリックスによる不安定な硫黄クラスター**S_6**と**S_{12}**の安定化と精密質量分析を達成した。

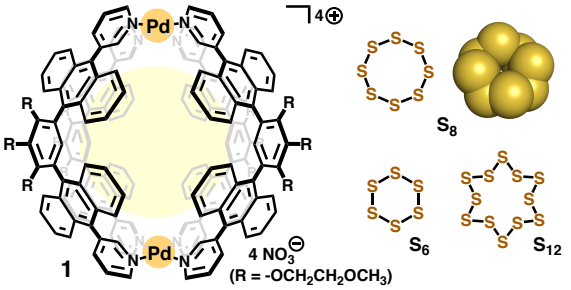


図 1．イオン性のカプセルマトリックス **1** と硫黄クラスターの構造

硫黄クラスター**S_8**とカプセル **1** を水中で約 30 分撹拌すると、水に不溶な **S_8** は疎水効果を駆動力として、自発的かつ定量的に **1** に 2 分子内包された。生成物の構造は、NMR および X 線結晶構造解析で決定した。結晶構造から、2 つの **S_8** が積層して **1** に内包され、しかも 8 つのアントラセン環によって完全に覆われていることが明らかとなった。同様の方法で、2 分子の **S_6** のカプセル化にも成功した。

中性のクラスター**S_8** は汎用の質量分析法（MALDI-TOF MS および ESI-TOF MS）では、複雑なフラグメントピークが観測された（図 2b 上段）。一方で、カプセルマトリックス内の硫黄クラスター**S_8** は分解せず、ESI-TOF MS スペクトルで狙いの分子量ピークが明確に観測された（図 2b 下段）。また、**S_6** クラスター単体はその歪んだ環状構造から、溶液中、室温で 1 時間以内に完全に分解する。一方、マトリックス内の **S_6** は同条件下で 700 倍以上も安定化され、MS スペクトルで厳密に分子量を決定できた。以上の顕著な安定化は、硫黄クラスターのカプセル化で、分子レベルで外部から隔離したことに由来する。

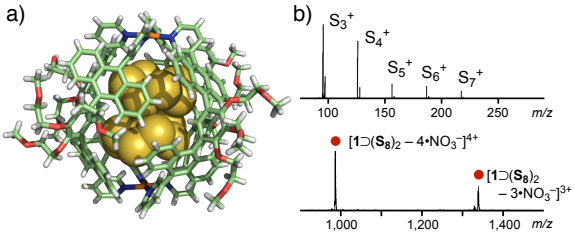


図 2．a) S_8 クラスターの内包体の結晶構造と b) MS スペクトル（上段：S_8 のみ（MALDI-TOF MS），下段：内包体（ESI-TOF MS））

さらに、カプセルマトリックス内での選択的な硫黄クラスターの合成と質量分析にも成功した。上記の**$(S_6)_2$** クラスターの内包体に、極低温下で光を照射すると、S-S 結合のラジカル的な開裂と結合を経由し、1 分子の **S_{12}** クラスターが生成した（図 3）。その構造は、質量分析と Raman スペクトルで決定した。生成物の構造計算から、球状の **S_{12}** クラスターは **1** の球状空間に適合していることが分かった。分子カプセルが、無機クラスター合成の反応場として機能することを初めて明らかにした。

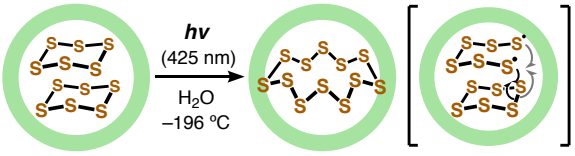


図 3．光照射による **S_{12}** クラスターの選択的合成

引用文献：[1] N. Kishi, M. Yoshizawa, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 11438-11441. [2] M. Yamashina, M. Yoshizawa, *et al.*, *Nature. Commun.*, **2014**, *5*, 4662.

A01 班金・松林グループの菊辻卓真君が

第 40 回溶液化学シンポジウムにおいてポスター賞を受賞

金 鋼（阪大院基礎工・A01 公募研究代表者）
松林 伸幸（阪大院基礎工・A01 班友）

A01 公募研究代表者・金および A01 班友・松林グループ(大阪大学)の研究協力者である、大阪大学大学院基礎工学研究科の菊辻卓真君(修士 1 年)が、平成 29 年 10 月 18 日(水)から 20 日(金)の期間にイーグレひめじで開催された第 40 回溶液化学シンポジウムにおいて、ポスター賞を受賞しましたので、ご報告いたします。

菊辻君は今回「過冷却水における水素結合ネットワーク構造と動力学」という講演題目で発表をおこないました。

水分子間の水素結合は水の高い融点や 4℃で最大となる密度などの様々な特異性の主な原因として考えられています。また水素結合と水分子の運動性との関係を解明する研究はこれまで数多くおこなわれ、評価委員の大峯巌先生をはじめとした研究がエポックを築いてきました。

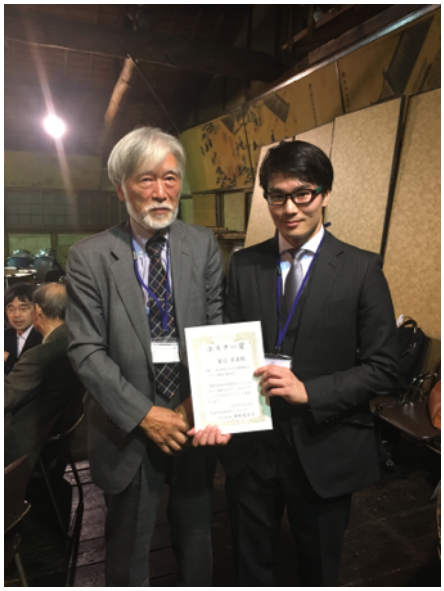
最近では、融点以下の過冷却状態にすると水素結合ネットワークによる 4 面体ネットワークが強く構造化し、ガラス転移温度以下で密度の異なる 2 種類アモルファス氷をもたらす密度の異なる液体間相転移のシナリオが提案され、その存否について現在も激しく論争され続けています。

このような背景のもと、本研究では分子動力学シミュレーションにより、過冷却水における水分子間の水素結合挙動を包括的に解析し、長時間スケールの拡散振る舞いとの相関を解明することを目指しました。

一般に過冷却状態において分子運動性は劇的に低下しますが、その原因として着目する分子の周囲にある分子から形成されるケージ(鳥籠)効果によるものと考えられています。実際のシミュレーションからも、ケージ効果から水分子の運動は大きく停滞することがわかりますが、そのような中でも間歇的に起こるジャンプ的運動に着目し菊辻君は解析を進めました。特に、それぞれの水分子が持つ水素結合数の時系列変化から、分子運動性を“ケージ状態”と、ケージ状態から解放されて起こる“ジャンプ状態”の 2 種類の運動モードに分割するという手法を菊辻君は新たに提案しました。さらに、“ジャンプ状態”の継続時間と変位の分布を用いた次元解析が、平均 2 乗変位の長時間振る舞いから得られる拡散係数を定量化できることを示しました。すなわち、本研究により局所的な水素結合の分類によって、常温から過冷却状態の幅広い温度領域において拡散運動を担う運動メカニズムの実態を見極めたことになります。

本研究の解析手法は水素結合性の過冷却水だけでなく、金属ガラス、シリカガラス、イオン液体など分子運動が劇的に緩慢になるガラス性物質への展開も可能です。ガラスにおいて分子構造と巨視的輸送特性を結ぶ物性予測は極めて困難ですが、菊辻君が得た知見によりブレイクスルーがもたらされることが期待されます。

菊辻君は修士 1 年と研究経験はまだ浅いですが、今回ポスター賞を受賞する快挙を成し遂げました。菊辻君は、従来研究を丹念に調査・分析し、その上で新奇の解析手法を開発する研究を追究しています。このような菊辻君の姿勢が本受賞につながりました。今後ますますの成果を期待します。

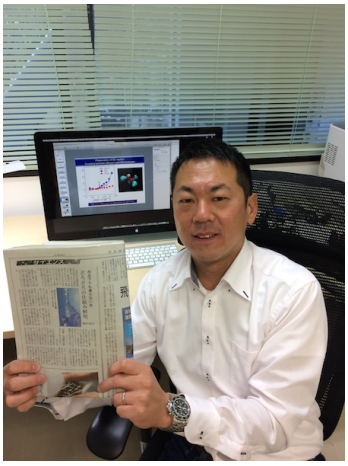


授賞式後、懇親会において
中原勝先生(京都大学名誉教授)と記念撮影

A01 班・金グループの研究成果が新聞に報道される　《続報》

2017 年 9 月号本ニュースレターで紹介した、A01 班公募研究代表者・金グループの研究成果「過冷却水はなぜドロドロになるのか？」のプレスリリースをもとにした記事が、2017 年 10 月 15 日日本経済新聞朝刊 30 面に掲載されました。実は、プレスリリース後すぐに日経記者さんから取材があり、用いた写真を提供したところ記事にするとの返事がありました。その後音沙汰がなかったため諦めていましたが、約 2 ヶ月遅れで無事記事が掲載となりました。ちなみに使われた写真は本物の過冷却水のものですが、過冷却水の装置を開発されている藤野丈志さんからご提供いただきました。プレスリリースを含め各所で使用することをご快諾していただき、(研究内容よりも？)写真の美しさから反響があったものと思います。

また、化学同人が刊行する月刊「化学」2017 年 12 月号(2017 年 11 月 17 日発売)の化学掲示板にも Q&A 形式の記事が掲載される予定となりました。



僭越ながら筆者写真(左)と藤野丈志氏(株式会社　興和)から
ご提供いただいた過冷却水の写真(右)

ASC2017 参加および平松研究室訪問報告

塩谷　智巳　（阪大・A02 計画研究協力者・
水谷グループ　M1）

私はこの度、本新学術領域の研究者海外派遣支援をいただき、9 月 3 日から 6 日にかけて台湾・新竹にて行われた ASC2017（The 6th Asian Spectroscopy Conference）にポスター発表で参加し、その後國立交通大学の平松弘嗣先生の研究室に訪問させていただいたので報告する。

ASC は幅広く分光学を対象とする研究成果を発表する国際学会である。今年は國立清華大学にて行われた。研究内容は主に新しい分光法の開発や、分光法とシミュレーションによるタンパク質のダイナミクスの解明であった。私は普段、生体関連分子のダイナミクスや分子レベルの構造の解明をテーマに研究を行っているため、自分のテーマに関連した応用研究の話を聴き、持ち帰ってくることができたのはとても良い機会であった。

私は 2 日目の午後にポスター発表を行った。内容は好熱菌由来光駆動イオンポンプ型ロドプシンの多量体と単量体の発色団構造を、共鳴ラマン分光法を用いて比較し、サブユニット間相互作用が発色団構造に与える影響を調べ、さらに相互作用がサブユニット界面から内部の発色団へと伝わるネットワークを検討したという研究である。一般的にイオンポンプ型ロドプシンは多量体を形成して機能するため、そのサブユニット間相互作用が持つ役割は興味深い。対象とした好熱菌由来のイオンポンプ型ロドプシンは、加熱により安定な単量体へと解離する特長を持つため、それぞれで発色団構造を調べ、その違いを明らかにすることができた。本発表の結論は、サブユニット間相互作用によって、発色団の水素結合パートナーが同じ水分子であるにもかかわらずその水素結合強度に影響を与える、というものである。本発表は様々な方に聴いていただき、実験条件やスペクトルの別視点からの見方を新たに検討することができた。ここでの議論は大変参考になることが多く、今後の研究方針に生かしていけるだろう。

学会参加後、國立交通大学平松弘嗣先生の研究室に訪問して研究室の見学をさせていただいた。平松先生の研究室ではラマン分光法タンパク質のダイナミクスに関する研究を主として行っており、低振動領域でのラマン分光法や、生体内環境に近い低濃度溶液の研究に取り組まれている。ちなみに今回は、静岡大学の松本剛昭先生、分子科学研究所の古谷祐詞先生と共に研究室訪問をさせていただいた。このお二方と平松先生の議論も大変参考になり、自分からは出てこない疑問や理解も大変役に立つものであった。印象的だったのはまず、日本人らしく、教授室には靴を脱いで上がる仕様になっていたことで、国外での自分の場所の作り方という点で大変面白く感じた。また、先に述べたとおり、私の発表では、発色団という一部の構造を議論する一方でサブユニットという比較的大きい分子を考えているため、サブユニットそのものの振動を直接観測することも重要となっているため、低振動領域のラマン分光法の検討など、今後の研究方針に直接生きてくるような話も聞けた。さらに分光法の知見を広げることができる光学系についての話も大変興味深く、先生方の学生時代にどのようにして興味を広げたかなど、短い時間で多くを勉強させていただけた。

最後に、国際学会への参加および研究室訪問の支援をしていただいた本新学術領域に心より感謝申し上げます。