

## 第 2 回公開シンポジウム 開催報告

水谷泰久 (阪大院理・総括班)

本特定領域研究の第 2 回公開シンポジウムが、平成 20 年 11 月 10 日 (月)、11 日 (火) に、大阪大学コンベンションセンター(吹田キャンパス)で開催された。本シンポジウムは、昨年度発足した本特定領域研究の進捗状況を、班員間で情報共有するとともに、関連する研究分野の方々に広く知っていただくことを目的に開催されたものである。本シンポジウムでは、研究者と大学院生合わせて 100 名の参加者があり、口頭発表 21 件、ポスター発表 70 件による進捗状況報告が行われた。

初日(10日)午前には、まず藤井正明領域代表から、本特定領域研究が領域全体としてどのような研究を目指しているのかについて説明がなされた。続いて、関谷博 A01 班班長から A01 班全体に関する報告とご自身のグループの研究報告が行われた。その後、A01 班から、栗津邦男氏、藤井正明氏、三枝洋之氏、野々瀬真司氏、江幡孝之氏の発表が行われ、午前のセッションが終了した。昼休みには班会議が開かれ、共同研究に関する方針の確認、今後の予定などについての説明がなされた。

午後は、A01 班の立川仁典氏からの報告の後、A02 班の進捗状況が報告された。田原太平 A02 班班長から A02 班全体に関する報告とご自身のグループの研究報告がなされた。続いて、森田明弘氏、玉井尚登氏、坂本章氏、浅野素子氏、藤塚守氏、太田薫氏の発表が行われた。午前、午後のセッションともに、活発な質疑応答が行われ、持ち時間を超える討論が相次いだ。スケジュールの関係から途中で打ち切らねばならなかったのは大変残念であった。6 時過ぎからは、吹田キャンパス内のレストランミネルバ(銀杏会館)にて研究交流会が開かれ、そこでも参加者の間で熱い討論が続けられた。

2 日目(11日)には、A03 班の進捗状況報告が行われた。水谷泰久 A03 班班長から、A03 班全体に関する報告と自身のグループの研究報告がなされた。続いて、須藤雄気氏、神取秀樹氏から進捗状況が報告された。その後、ポスターセッションが開かれ、研究代表者全員と研究分担者・研究協力者から、70 件の研究発表が行われた。ポスターを前にして、特に若い層の参加者

間で白熱した議論が行われていたことが印象的であった。また、ポスター会場には、本領域発足からこれまでのニュースレターもあわせて掲示された。これは藤井代表の発案によるものであるが、発足から 1 年間の活動内容がよくわかる企画であった。

午後には、A03 班の中迫雅由氏、熊崎茂一氏、伊藤隆氏、松下道雄氏から進捗状況の報告があった。すべての発表を終えたのち、評価委員の吉原經太郎先生、中村宏樹先生から、シンポジウムでの成果報告に対する講評が述べられた。また、分子のレベルと細胞のレベルをつなげる努力をしてほしい、分子メカニズムの概念化を目指してほしいという、本領域への期待が述べられた。最後に藤井代表がまとめの言葉を述べ、シンポジウムは閉会した。

シンポジウムでは、順調な研究の進展を感じさせる発表が多く、2 日間サイエンスを楽しめたとともに、大いに刺激となった。また、共同研究も新たにいくつか生まれており、今後の進展が大変楽しみである。

最後に、シンポジウムの開催・進行をお手伝いいただいた、東工大藤井研の秘書のみなさん、阪大水谷研および栗津研のスタッフ、大学院生のみなさんに深く感謝する。



## 業績紹介：シス-スチルベン超高速光異性化における連続的構造変化を実時間追跡

竹内佐年 (理研・A02 計画研究分担者)  
田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目: "Spectroscopic tracking of structural evolution in ultrafast stilbene photoisomerization"

著者: Satoshi Takeuchi, Sanford Ruhman, Takao Tsuneda, Mahito Chiba, Tetsuya Taketsugu, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *Science* **322**, 1073-1077 (2008)

多原子分子の多くの核がどのように連動して化学反応を実現しているかを正しく理解することは、高次系分子科学研究における最も基本的な問題であるといえる。またこのような研究はわれわれの化学反応の究極の理解を目指す試みとも言えよう。核の動きを伴う反応分子の構造変化は瞬時的ではなく、分子振動周期と同程度 (10 fs - 1 ps) の時間を要する。先端的な時間分解分光を使えばこの超高速分子ダイナミクスの観測は時間分解能的には可能であるが、これまでの報告は安定 (励起) 状態における静的構造や状態間の分布数変化の観測に限られ、反応途中の連続的な構造変化に関するものはほとんどなかった。このため、分子全体の变形を伴う多原子分子反応についても、大幅に単純化された反応座標に基づく理解に留まっていた。複雑な多原子分子の反応座標を正確に理解するためには、構造変化を時々刻々と追跡することが重要である。

このような問題意識のもと、フェムト秒インパルスラマン分光を用いて、約 1 ps の時定数で光異性化を起こすシス-スチルベンの構造変化を追跡した。実験では、紫外パルス照射により異性化を開始し、次いで遅延時間  $\Delta T$  後に 11 fs パルス照射して反応性  $S_1$  状態分子のラマン活性振動をコヒーレントに励振し、その振動を時間領域で直接観測した。図 1 に、ヘキサデカン中で観測された 3 つの遅延時間に対する時間分解インパルスラマン信号を示す。時間的に振動しているビート成分が励振されたラマン活性振動の核の動きを表す。従って、その Fourier 変換 (挿入図) は各遅延時刻  $\Delta T$  における "瞬時的" な振動スペクトルといえる。測定の結果、 $\nu_{33}$  モードのバンドが  $240 \text{ cm}^{-1}$  付近に強く観測された。最も注目すべき点は、その重心振動数が 0.3 ps 以降、時間とともに  $24 \text{ cm}^{-1}$  も低波数シフトすることである。さらに、異性化が速く進行するメタノール中では低波数シフトも加速した。これらの実験結果は、

異性化に伴う構造変化と  $\nu_{33}$  モードとの非調和結合により、 $\nu_{33}$  モードの力の定数が時間と共に減少するとして説明できる。いわばこの "spectator" モードの振動数を通して構造ダイナミクスが実時間で追跡されたといえる。この振動数シフトを分子の具体的な構造変化と結びつけるために、TDDFT 法を用いて反応座標の計算とそれに沿う構造での瞬時的な基準振動解析を行った。図 2 に示す通り、計算された  $\nu_{33}$  振動数は反応座標に沿ってまず増加した後、減少に転じており、観測された特徴的な振舞いを完全に再現した。この計算により、シス-スチルベンの光異性化では、従来考えられていたフェニル基の C=C 周りの回転ではなく、エチレン部位の 2 つの水素原子の面外変位により分子のねじれが引き起こされるという描像も明らかとなった。

このように、最先端の時間分解分光と高精度の量子化学計算の組み合わせにより、多次元性と非調和性という複雑な側面を合わせもつ多原子分子の反応ダイナミクスの本質に迫れるようになってきた。

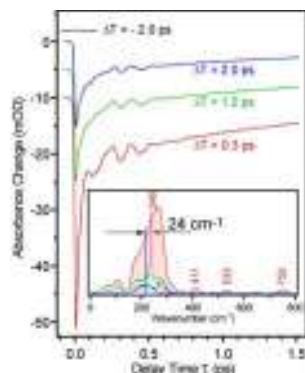


図 1. シス-スチルベン (ヘキサデカン溶液) の時間分解インパルスラマン信号とビート成分のフーリエ変換スペクトル (挿入図)。遅延時間  $\Delta T$  とともに  $\nu_{33}$  モードの重心振動数が低波数シフトしている。

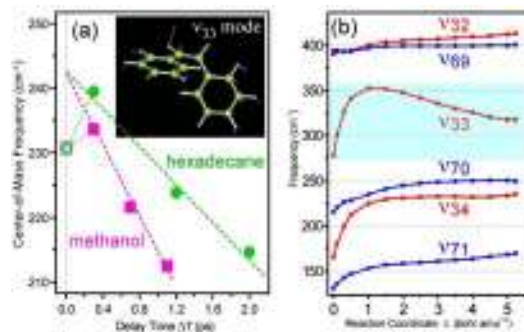


図 2. 異性化反応中の  $\nu_{33}$  振動数の変化。(a) 2 つの溶媒中で観測された実験値。(b) TDDFT による計算値。

## 業績紹介：シススチルベン反応性 $S_1$ 状態の電子構造の帰属

中村 巧 (理研)  
竹内佐年 (理研・A02 計画研究分担者)  
田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目："Revised steady-state fluorescence spectrum and nature of the reactive  $S_1$  state of *cis*-stilbene in solution"

著者：Takumi Nakamura, Satoshi Takeuchi, Noriyuki Suzuki, and Tahei Tahara

雑誌巻号：Chem. Phys. Lett. **465**, 212-215 (2008)

スチルベンは光異性化反応の基本分子として精力的に研究されている。特にシススチルベンは溶液中で 1 ps 程度で光異性化を起こすことから、その反応ダイナミクスは超高速分光だけではなく理論計算においても大きな関心事であり盛んに研究されてきた。しかし、その反応性  $S_1$  状態については未だ不明な点が残されており、その性質を明らかにすることは光励起後の反応経路を考察する上で重要な問題である。

定常蛍光スペクトルは電子励起状態の知見を得るために最も基本的かつ重要な分光データの一つであり、実験のみならず理論計算においても結果の妥当性を判断するために極めて重要な役割を果たす。しかし、シススチルベンの正確な定常スペクトルを測定することは非常に困難である。なぜなら、僅かでもトランス体が含まれるとトランス体の蛍光に阻害され、シス体の蛍光が観測できないからである。トランス体の蛍光強度は蛍光寿命と輻射寿命の差から、シス体に比べて  $10^3$  倍程度大きい。これは、シス体の純粋な蛍光を得るにはトランス体の濃度比を 0.001%以下に抑える必要があることを意味しているが、このような純度を達成することは実際には不可能である。従って、実際には得られた蛍光スペクトルからトランス体の寄与を引き去ることでシス体の蛍光スペクトルを求めなければならない[1,2]。シス体の蛍光スペクトルは 408 nm にピークを持ち、330–550 nm の領域に現れるとされていたが、我々がシス体のフェムト秒時間分解蛍光測定を行なったところ、反応性  $S_1$  状態由来の蛍光は 700 nm 付近まで裾を引いていることが観測された[3]。このことから、より正確と考えられるシス体の蛍光スペクトルを新たに報告する必要があると考えた。

トランス体とシス体の濃度比が異なる 3 種類の試料

の定常蛍光スペクトルを測定した(図 1a)。図 1b に示したように、得られたスペクトルからトランス体由来の蛍光を引き去ったところ、残差成分は極めてよい一致を示した。このことから残差成分はシス体の蛍光と帰属した。蛍光スペクトルは 420 nm 付近にピークを持ち、320 nm から 700 nm まで裾を引く幅広い形状であることがわかった。

最近報告されたシス体の電子励起状態に関する理論計算において、CASSCF/CASPT2 法では  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移は禁制であるという結果が得られたのに対し[4]、TD-DFT では  $S_0 \rightarrow S_1$  遷移は許容であるという結果が報告されている[5]。今回得られた  $S_0 \leftarrow S_1$  蛍光スペクトルから振動子強度を評価することにより反応性  $S_1$  状態の帰属できる。振動子強度は 0.16 と求まり、 $S_0 \rightarrow S_1$  遷移は許容であることが明らかとなった。

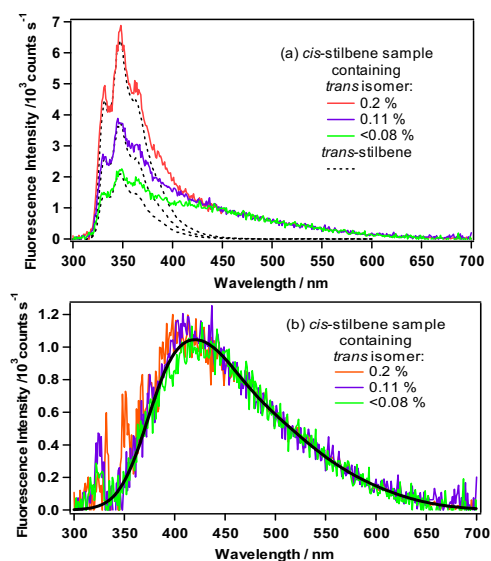


図1. (a) シクロヘキサン溶液中における、トランス体を含むシススチルベンの蛍光スペクトル。(b) トランス体の寄与を引き去った結果。黒い実線はフィッティング結果。

### 引用文献

- [1] J. Saltiel et al, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4580 (1990).
- [2] J. Saltiel et al, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **65**, 29 (1992)
- [3] T. Nakamura et al, in preparation.
- [4] V. Molina et al, *Spectrochim. Acta, Part A* **55**, 433 (1999).
- [5] R. Improta et al, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10058 (2005).



## 業績紹介：タンパク質の表面変性を初めてその場観察

山口祥一 (理研・A02 計画研究分担者)

田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

論文題目: "New Insight into the Surface Denaturation of Proteins: Electronic Sum Frequency Generation Study of Cytochrome c at Water Interfaces"

著者: Pratik Sen, Shoichi Yamaguchi, and Tahei Tahara

雑誌巻号: *J. Phys. Chem. B* **112**, 13473 (2008)

水溶液中のタンパク質は、疎水的なアミノ酸残基を内側に向け、親水的なアミノ酸残基を外側に配するように折り畳まれた高次構造を形成して、安定な水和構造を実現している (図 1(a))。そのような高次構造の前提は、タンパク質が水に全方位的に取り囲まれている、ということである。空気/水界面は、そのような前提の成り立たない環境である。そこでは、折り畳まれた構造がほどけて、疎水性残基を空気側に、親水性残基を水側に向けた構造がより安定となる (図 1(b))。このような高次構造の変化によるタンパク質の変性は、表面変性と呼ばれ広く知られている。タンパク質水溶液は泡立ないように取り扱わなければならないとされるのも、この表面変性を避けるためである。

タンパク質の表面変性は、X 線、中性子、STM などを用いて研究されてきたが、タンパク質が空気/水界面で変性している様子を“その場観察”した研究はこれまで例がなかった。今回の論文で我々は、独自に開発した界面選択的電子スペクトル測定法、電子和周波発生 (ESFG) 分光を用いて、空気/水界面とガラス/水界面に吸着したヘムタンパク質シトクロム c のソーレ帯のスペクトルを測定し、表面変性を初めてその場観察した。

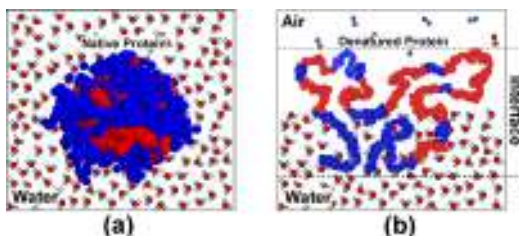


図 1. タンパク質の表面変性の概念図。青色は親水性残基を表し、赤色は疎水性残基を表す。(a) バルク水溶液中で折り畳まれた高次構造を持つ native なタンパク質。(b) 空気/水界面で折り畳まれた構造のほどけた変性したタンパク質。

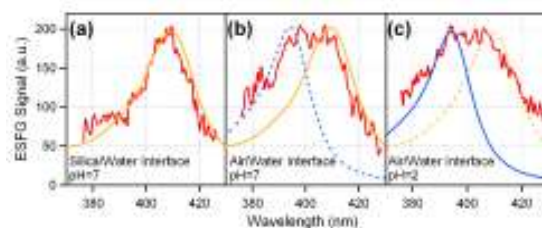


図 2. (a) ガラス/水界面のシトクロム c の ESFG スペクトル (赤色) とバルク水溶液中のシトクロム c の紫外可視吸収スペクトル (橙色)。バルクの pH は 7。(b) 空気/水界面のシトクロム c の ESFG スペクトル (赤色)。バルクの pH は 7。青色点線は変性したシトクロム c の紫外可視吸収スペクトルで、橙色実線は native なシトクロム c の紫外可視吸収スペクトル。(c) 空気/水界面のシトクロム c の ESFG スペクトル (赤色)。バルクの pH は 2。青色実線は変性したシトクロム c の紫外可視吸収スペクトルで、橙色点線は native なシトクロム c の紫外可視吸収スペクトル。

図 2 にシトクロム c のソーレ帯の ESFG スペクトルと紫外可視吸収スペクトルを示す。ソーレ帯のピーク波長は、中性水溶液中の native な状態では 410 nm で、pH = 2 の酸性水溶液中の完全に変性した状態では 394 nm になる。すなわち、ソーレ帯のピーク波長からタンパク質の native/変性状態を判定できるのである。図 2(a) のガラス/水界面の ESFG スペクトルは 410 nm にピークを有し、この界面ではシトクロム c は native であることが分かる。これは、ガラスも水も極性環境であることと整合した結果である。図 2(b) の空気/水界面 (バルク水溶液の pH = 7) の ESFG スペクトルはバンド幅が広く、ちょうど native 状態と変性状態のスペクトルを足し合わせたような形状を示している。この結果は、空気/水界面では native なタンパク質と変性したタンパク質が共存していることを意味している。図 1 のような単純な表面変性の概念では説明のできない結果となった。図 2(c) は、バルクの pH を 2 として同じ測定を行った結果である。興味深いことに、空気/水界面の ESFG スペクトルは pH = 7 の場合のそれとほぼ一致して、依然として空気/水界面では native 種と変性種が共存していることを意味している。pH = 2 の場合バルクでは完全に変性しており、それでもなお空気/水界面に native 種が存在していることが分かった。

## 業績紹介：フォトクロミック 2 機能性光センサーの機能発現メカニズムに迫る

須藤雄気 (名大院理・公募研究代表者)  
神取秀樹 (名工大院工・公募研究代表者)

① 論文題目: "Salinibacter sensory rhodopsin: Sensory rhodopsin I-like protein from a eubacterium"

著者: Tomomi Kitajima-Ihara, Yuji Furutani, Daisuke Suzuki, Kunio Ihara, Hideki Kandori, Michio Homma, and Yuki Sudo

雑誌巻号: *J. Biol. Chem.* **283**, 23533-23541 (2008)

② 論文題目: "Structural changes of salinibacter sensory rhodopsin I upon formation of the K and M photointermediates"

著者: Daisuke Suzuki, Yuki Sudo, Yuji Furutani, Hazuki Takahashi, Michio Homma, and Hideki Kandori

雑誌巻号: *Biochemistry* **47**, 12750-12759 (2008)

レチナールを発色団とする蛋白質は総称して「ロドプシン」と呼ばれ、古細菌と高等生物にのみ存在すると考えられてきた。しかしながらゲノム科学の進展で、1999 年に真核生物からロドプシン遺伝子が発見され、以降続々と新たなロドプシン分子が発見され、生物界に広く分布すること、すなわち生物にとってロドプシンが生命機能に重要であることが明らかになりつつある[1]。このような多種多様なロドプシンの中で、最も注目されてきたものの一つにセンサーロドプシン I(SRI)がある。古細菌から発見された SRI(HsSRI)は、560–580 nm の光で活性化され、キナーゼ分子(CheA)の活性を負に制御し、光に集まる「正の走光性」が実現する。この波長は、イオンポンプロドプシン(BR,HR)の吸収帯と重なり、SRI はエネルギー産生のための誘引センサーとして働く。SRI には DNA 傷害を与える光からの逃避センサーとしての役割もある。光反応中に生成する M 中間体に青紫光があたると新たな中間体(P510)が出来る。光反応が P510 を経由した場合のみ Che A を活性

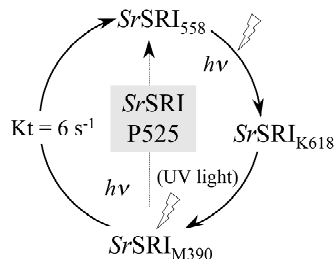


図 1. 論文 1 で単離した SrSRI の光化学反応

化し、細菌は青紫光から逃避する(負の走光性)。このように 2 機能の一つの蛋白質が担い、2 色をフォトクロミックな性質により認識し、さらにはキナーゼのオン・オフという異なる信号を出力する特異な性質が注目されている。しかしながら極めて不安定な蛋白質であり、理解は遅れている。

最近、新たに SRI 様蛋白質をコードする遺伝子が見つかった[2]。これは真正細菌由来の初めての SRI であった。我々は、機能的蛋白質をコードしているかを確認するため、組み換え体として発現を試みた。その結果、558 nm に吸収を持つ蛋白質として得ることに成功した(論文 1)。この蛋白質(SrSRI)は、HsSRI と約 40%の相同性を持ち、all-trans 型のレチナールを持つこと、遅い光反応を持つこと、M 中間体(SrSRI<sub>M390</sub>)への光照射により P510 様中間体(SrSRI<sub>P525</sub>)ができることなど、SRI の性質と一致した。さらに低塩や高温下で、数万倍以上も安定だった。500 nm を受容する青色光受容体(SRII)の研究が、安定な蛋白質の発見により大きく進展しているように[3,4]、この SrSRI が、2色認識、2機能発現という興味深い性質を理解する上で、キー蛋白質になると期待している。実際、困難であった高波数領域の赤外分光測定に成功し、これまでに得られているロドプシン類のスペクトルと比較することで、センサー類ではレチナールの構造変化が全体に及ぶこと、プロトンポンプ類には強い水素結合を形成した水分子が共通に存在すること、SRI に特徴的な蛋白質骨格の変化があることなどがわかった(論文 2)。さらなる解析を通じて、機能メカニズムの全貌を分子科学的に解き明かしたい。

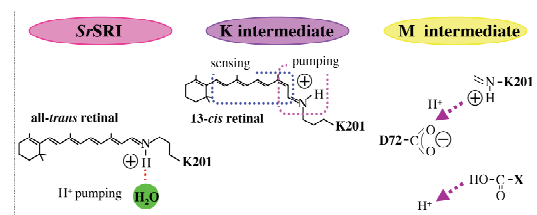


図 2. 赤外分光解析(論文 2)の概略

### 引用文献

- [1] J. L. Spudich, *Trends Microbiol.* **14**, 480-487. (2006)  
[2] E.F. Mongodin, et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102**, 18147-18152. (2005)  
[3] Y. Sudo, et al. *J. Biol. Chem.* **281**, 34239-34245. (2006)  
[4] Y. Sudo and J.L. Spudich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 16129-16134. (2006)

## 業績紹介：グルコース酸化酵素の電子供与残基を同定

水谷泰久（阪大院理・計画研究代表者）

論文題目："Photoinduced Electron Transfer in Glucose Oxidase: a Picosecond Time-resolved Ultraviolet Resonance Raman Study"

著者：Akiko Fujiwara and Yasuhisa Mizutani

雑誌巻号：J. Raman Spectrosc. 39, 1600-1605 (2008).

グルコース酸化酵素は、活性中心にフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) をもつフラビンタンパク質である。FAD は、励起状態で強い電子受容体として働く。したがって、FAD 周辺に電子供与体となる分子が存在すると、FAD と電子供与体との間で、電子移動反応が起こる。グルコース酸化酵素の光誘起電子移動反応はこれまで、電子受容体である FAD の蛍光寿命測定および過渡吸収測定をもとに調べられ、反応はピコ秒で起こることが知られている。電子供与体としては、FAD 周辺の芳香族アミノ酸残基が考えられているが、電子移動に伴うアミノ酸残基の状態変化を直接測定し、いずれのアミノ酸残基かを同定した例はない。紫外共鳴ラマン分光法を用いると、タンパク質の芳香族アミノ酸残基の情報を選択的に得ることができる。またこれをピコ秒の時間分解能で測定することで、芳香族アミノ酸残基のピコ秒の速い状態変化を観測することができる。本研究では、芳香族アミノ酸残基のピコ秒時間分解紫外共鳴ラマンスペクトルを測定し、芳香族アミノ酸残基が電子供与体として働いているかを調べた。

グルコース酸化酵素のピコ秒時間分解紫外共鳴ラマンスペクトル (プローブ光波長、226 nm) には、チロシン、トリプトファン残基に由来するラマンバンドが観測された。ポンプ光照射後 2 ピコ秒では、トリプトファン残基のラマンバンドに強度減少が観測された。これは、光誘起電子移動に伴って、トリプトファン残基の状態が変化したことを示している。3 ピコ秒以降、ラマンバンド強度は回復した。

時間分解紫外共鳴ラマンスペクトルには、1000、1530、1590  $\text{cm}^{-1}$  付近に、過渡的なバンドが観測された。これらの波数は、以前に観測された、水溶液中のトリプトファンカチオンの波数 (1008、1522、1593  $\text{cm}^{-1}$ ) にきわめて近いことから、過渡的に観測されたバンドをカチオン状態になったトリプトファン残基によるものと帰属した。中性トリプトファン残基のバン

ド強度減少と、カチオン状態にあるトリプトファン残基のバンドの出現は、グルコース酸化酵素の光誘起電子移動反応で、トリプトファン残基が電子供与体として働いていることを示している。

プローブ光波長 240 nm のピコ秒時間分解紫外共鳴ラマンスペクトルには、FAD に由来するラマンバンドが観測された。トリプトファン残基のラマンバンドと同様に、FAD 由来のラマンバンドにも、光励起に伴うバンド強度の減少と回復が観測された。強度変化を解析したところ、FAD 由来バンドの強度は、装置応答に対して遅れなく減少し、その後時定数  $25 \pm 7$  ピコ秒で回復することがわかった。一方、トリプトファン残基由来のバンドは、 $1.5 \pm 0.5$  ピコ秒の時定数で強度減少を示し、時定数  $27 \pm 7$  ピコ秒で回復することがわかった。この強度減少の時定数が FAD の蛍光寿命測定から得られた電子移動の時定数に近いこと、トリプトファン残基由来のラマンバンドと FAD 由来のラマンバンドがほぼ同じ時定数で強度回復することは、光励起後、FAD とトリプトファン残基との間で電子移動反応が起き、その後約 30 ピコ秒で電荷再結合が起きると仮定した反応モデルで、うまく説明することができる。

以上のように、本研究の結果から、これまで不明であったグルコース酸化酵素の電子供与残基が、トリプトファンであることが明らかとなった。

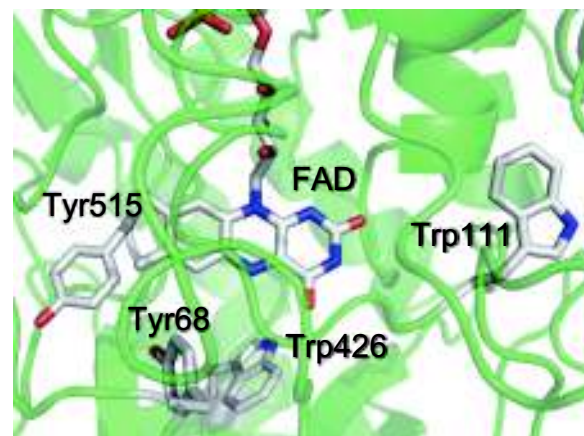


図 グルコース酸化酵素における FAD 周辺の構造



## 田原グループの研究成果が新聞紙に掲載される

田原グループ（A02 班、計画研究）の竹内佐彦氏と田原太平氏らによる超高速反応分子の構造ダイナミクスの実時間追跡に関する研究成果が化学工業日報に掲載されました。研究内容の詳細は本号の業績紹介欄をご参照ください。

化学工業日報 2008 年 11 月 14 日号

### 化 学 工 業 日 報

2008年(平成20年)11月14日(金曜日) (11) ☆

#### 10兆分の1秒の分子の瞬間構造解明

理研

理化学研究所(理研)は、北海道大学と共同で、分子が脱水素原子の二重結合位でねじれる「異性化反応」で、分子の形が10兆分の1秒の時間スケールで連続的に変化していく様子を、最先端の分光計測法を用いて解明した。この成果は、化学反応が進む方向に決定的な役割を果たす「遷移状態」と呼ばれる瞬間状態の構造を解き明かす道を開くもの、と期待されている。14日付の米科学誌「サイエンス」に掲載された。



## 関谷グループの今村俊貴君が 第 2 回分子科学討論会（福岡）優秀ポスター賞を受賞

大橋和彦（九大院理・A01 計画班）

平成 20 年 9 月 24 日（水）から 27 日（土）まで福岡国際会議場にて開催された第 2 回分子科学討論会において、本特定領域研究に関連する発表が表彰を受けましたので、以下にその概要を報告します。

平成 20 年度分子科学会優秀ポスター賞

今村俊貴（九大院理）

4P022 「 $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$  の赤外光解離スペクトルと配位・溶媒和構造」

溶液中における金属イオンは、“裸”のイオンではなく溶媒分子によって取り囲まれた“クラスター”として振る舞っています。そのため、周囲の溶媒分子群との相互作用は、金属イオンの物性や反応性に大きな影響を及ぼしています。このような観点から、金属イオンと溶媒分子群との結合様式をクラスターレベルで解明することは、金属触媒や金属タンパクの働きを理解する上で極めて重要であります。

私たちのグループでは、溶媒和金属イオンを気相中に生成し、質量分析法により溶媒分子数を制御した上でその赤外分光を行い、金属イオンの溶媒和過程を追跡する研究を進めています。まずは水和過程を取り扱いましたが、それに加えて、アンモニアによる溶媒和にも研究を展開しています。すでに  $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$  および  $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$  の配位・溶媒和構造を調べました。その結果、同属で同価数であるにもかかわらず、 $\text{Cu}^+$  は 2 配位構造をとりやすいのに対して、 $\text{Ag}^+$  は 4 配位構造をとりやすいことが分かりました。

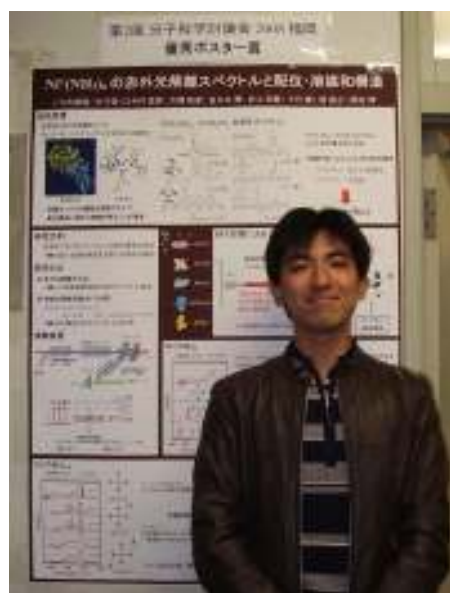
11 族の  $\text{Cu}^+$  および  $\text{Ag}^+$  の d 電子配置は  $d^{10}$  です。このように d 軌道が満たされている場合、全 d 電子密度分布は球対称となり、アンモニア分子は等方的に配位するはずですが、それに対して、d 軌道に正孔が存在する 3~10 族の遷移金属イオンがどのような配位・溶媒和構造を示すのか、また、中心金属イオンの電子配置と配位・溶媒和構造の間にどのような関係があるのかという点に興味を持たれます。

そこで今村君は、10 族の  $\text{Ni}^+$  に着目し、 $\text{Ni}^+(\text{NH}_3)_n$  の赤外光解離分光と密度汎関数理論計算を行いました。金属イオンとアンモニア分子間の結合は、イオン-双

極子間の引力と交換反発力のバランスに支配されます。基底状態の電子配置が  $d^9$  の  $\text{Ni}^+$  では、 $d_{z^2}$  軌道に正孔ができ、全 d 電子の空間分布には z 軸方向の 2ヶ所に密度の低い領域が生じます。このとき、2 番めまでのアンモニア分子は、交換反発を避けるために z 軸方向から配位すると予想されます。今村君は、 $n = 1, 2$  において、そのような配位構造が最安定となることを理論計算により確かめました。

ところが、 $n = 4$  になると、 $d_{z^2}$  軌道ではなく  $d_{x^2-y^2}$  軌道に正孔ができることが理論計算により予測されました。この場合、x および y 軸方向の 4ヶ所に電子密度の低い領域が生じ、そこにアンモニア 4 分子が配位すると考えられます。今村君は、赤外スペクトルの測定を行い、 $n = 4$  では確かに 4 配位構造が支配的となることを証明しました。このように、全 d 電子密度分布の異方性が、 $\text{Ni}^+$  の配位構造を決定していることがはっきりと示されました。さらに、 $n = 5-7$  の赤外スペクトルには、水素結合した NH による吸収帯が明瞭に観測されました。この結果は、4 配位構造が溶媒和の核となり、5 番め以降のアンモニア分子が  $\text{Ni}^+$  に直接配位しないことを示しています。

今村君は、他の遷移金属イオンについても実験を行い、中心金属の d 電子密度分布の異方性と配位構造との関係を解明する研究を進めています。



ポスター前での今村俊貴君（九大院理 M1）



## 第 5 回ミニ公開シンポジウム 開催報告

栗津邦男 (阪大院工・計画班)

第 5 回ミニ公開シンポジウム「レーザー脱離／イオン化法の検証 ～分子振動励起とプロトン移動～」が、平成 20 年 10 月 10 日に大阪大学 GSE コモン会議室において開催された。本シンポジウムは、3 月に開催された第 1 回ミニ公開シンポジウム「生体分子の蒸発法と気相分光」の第 2 弾として、特にレーザー脱離／イオン化過程を検証するため、マトリックス化合物からのプロトン供給またはプロトン移動について実験的および理論的観点から議論することを目的として開催された。まず領域代表の藤井正明氏により、本特定領域およびシンポジウムの趣旨説明が行われ、続いて依頼講演 3 件、若手講演 1 件の講演が行われた。

東京大学 米澤徹氏 (A01 班) より「白金ナノパウダーを利用する表面支援 LDI-MS」と題する講演が行われた。近年、ポーラスシリコン基板や金、二酸化チタンなどの無機ナノ粒子を利用した表面支援レーザー脱離イオン化法 (SALDI) が、マトリックス支援レーザー脱離イオン化法 (MALDI) 法で見られる低分子量領域での有機マトリックス由来のイオンピークが見られないことから注目されている。米澤氏は、水溶性金属塩の還元によって調整される特殊な形状の白金ナノ構造体の作成方法や、白金ナノ構造体を塗布したプレートを用いた、微量なペプチドやチトクロム C の SALDI-MS 結果について講演いただき、SALDI におけるイオン化メカニズムについて議論した。

首都大学 藤野竜也氏 (A02 班) からは「低分子量分子の測定を可能にする MALDI 質量分析法の開発」と題して、有機マトリックス分子をシクロデキストリンやゼオライトといった包接特性を持つ分子に内包させることにより、低分子量領域のマトリックス関連イオンを抑制する手法が紹介された。特にゼオライトを用いた場合、試料分子のイオン強度が増加する結果が得られ、これら包接特性化合物の役割について議論された。

依頼講演の最後は、東京大学 八木清氏 (A01 班) による「DNA 塩基対の振動スペクトルと振動エネルギー緩和」と題して、生体分子の機能発現に重要な役割を果たす水素結合系のダイナミクスを理論的に解明することを目的として、振動擬縮退摂動 (VQDPT) 法と高精度 *ab initio* 電子状態理論により非調和ポテンシャルを高速に生成する方法を開発し、グアニン・シトシン塩基対への応用について講演いただいた。本ミニシンポジウムは、レーザーによる脱離・イオン化法のメカニズムの解明を目指しており、理論的立場からマトリックス化合物からのエネルギー遷移について議論された。

引き続き若手講演として大阪大学大学院博士前期課程栗津研究室の藤田珠美さんにより「IR-MALDI 法におけるカルボン酸マトリックスのプロトン付加機構に関する検討」として栗津研究室で実施している低エネルギーフォトンによるタンパク質のイオン化のメカニズム解明に向けた研究について報告された。

シンポジウムには、班員、研究者と大学院生を合わせて 20 名が参加した。「レーザー脱離／イオン化」という限定されたテーマではあるが、実験的および理論的立場から様々な議論がなされた。今後も特定領域のなかで意見交換および共同研究を進め、未だ解明されていない「レーザー脱離／イオン化」についてのミニシンポジウムを定期的開催していきたいと考えている。

