

業績紹介：クラウンエーテルの超音速ジェットレーザー分光 —クラウンエーテルキャビティ内の水和クラスター成長の観測—

江幡孝之 (広大院理・公募班 A01 研究代表者)

論文題目: "Structure of hydrated clusters of dibenzo-18-crown-6-ether in a supersonic jet –Encapsulation of water molecules in the crown cavity–"

著者: Ryoji Kusaka, Yoshiya Inokuchi, and Takayuki Ebata*

雑誌巻号: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 6238 (2008)

我々の研究グループは、「超音速分子線レーザー分光による包接化合物の分子取り込み機構の解明」というタイトルで研究を進めている。包接化合物は超分子の一種で分子内に空洞を持ち、ファンデルワールス力や水素結合で他の分子の包接や自己会合できる分子である。代表的なものとしては、シクロデキストリン、クラウンエーテル、カリックスアレンがよく知られている。包接化合物の特徴としては、

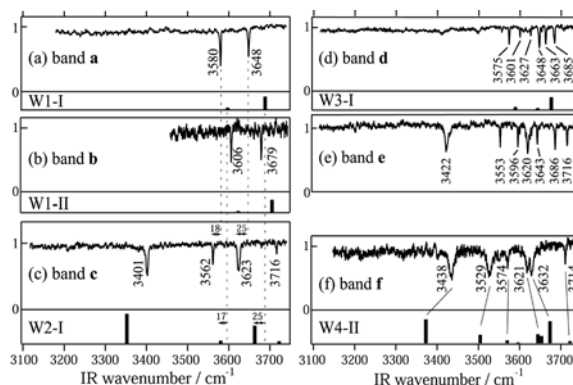
- (1) 分子間相互作用を起こすための水酸基やベンゼン環を持っている。
- (2) ゲスト分子を包接しやすいように分子が柔らかい (たわみやすい) 構造をしている。

が、挙げられる。

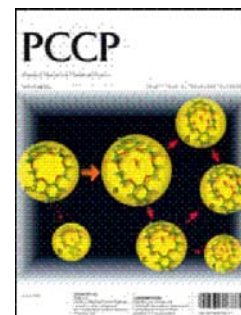
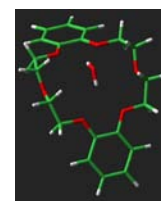
この後者の特徴のため、包接化合物には多くのコンフォメーションや異性体が存在し、室温条件下ではこれらが平均化された構造しか観測できないことや、特異的な構造の発見が困難である。超音速ジェットは、気体の断熱膨張により分子冷却を行う方法で、上記問題を解決する有効な方法である。我々は、世界に先駆けて、超音速ジェットレーザー分光をカリックスアレン¹やクラウンエーテル²に用いてきた。クラウンエーテルやカリックスアレンは分子量が大きいため、ジェット生成のための新規高温パルスノズルを制作した。

本論文は、クラウンエーテルの超音速ジェットレーザー分光の第2報目の論文で、*Phys. Chem. Chem. Phys.* の第10巻6238頁に掲載された。行った研究は、ジベンゾ-18-クラウン-6-エーテル (DB18C6) とその水和クラスター (DB18C6-(H₂O)_n) の電子スペクトルおよび赤外スペクトルの観測と、量子化学計算をもとにした構造決定である。実験は、孤立 DB18C6 気体および DB18C6-(H₂O)_n を超音速分子線で生成し、レーザーレーザー誘起蛍光法で電子スペクトルを観測した後、

UV-UV ホールバーニング (UVHB) 分光法で分子種の選別、さらにそれぞれの分子種に、IR-UV 二重共鳴法で OH 伸縮振動領域の赤外スペクトルの観測を行った。



電子スペクトル、UVHB の測定結果、ジェット中には boat 型、chair 型の2つの DB18C6 単量体コンフォマーが存在し、boat 型が主成分であることを量子化学計算との比較から決定した。水和クラスターは boat 型の DB18C6 の空洞内に成長する。最初の水分子は、2つの水酸基がそれぞれベンゼン環の隣の2つのエーテル酸素の中心を向いた構造で水素結合する。さらに赤外スペクトルと量子化学計算の解析結果、大きなサイズのクラスターは、この1個目の水分子がついた構造が核となって、水素結合ネットワーク構造が延びるかたちで成長していくことが明らかになった。この研究は、*Phys. Chem. Chem. Phys.* 第10巻41号の表紙に掲載された。



第2回分子科学討論会優秀講演賞受賞

この論文の第1著者の日下良二君は、この研究に関して第2回分子科学討論会(福岡)で発表し、見事、優秀講演賞を受賞しました。

[引用文献]

- [1] T. Ebata, Y. Hodono, T. Ito and Y. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, 126, 141101 (2007)
- [2] R. Kusaka, Y. Inokuchi, and T. Ebata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 41, 6201 (2008)

業績紹介：植物青色光受容体 phototropin1 と 2 の LOV1 ドメインの立体構造

中迫雅由 (慶大理工・公募研究代表者)

論文題目："Structural basis of LOV1-dimerization of Arabidopsis phototropin 1 and 2"

著者：Masayoshi Nakasako, Kazunori Zikihara, Daisuke Matsuoka, Hitomi Katsura and Satoru Tokutomi

雑誌巻号：J. Mol. Biol. **381**, 718-733 (2008)

植物は、光合成活性の効率化を図るために、多様かつ巧妙な光環境応答の仕組みをもっている。その典型例として、個体受光面積を広げるための光屈性 (phototropism) が古くから知られており、ダーウインは、青色光が屈曲性に有効であることを報告していた。1997 年に青色光受容体の実体としてフォトトロピン (phototropin: phot) が発見された。phot は、光屈性の他にも、気孔開口や葉緑体定位運動を光依存的に誘導し、光合成活性の効率化を行っている¹⁾。

phot 分子は約 1,000 個のアミノ酸残基からなり、フラビンモノヌクレオチドを結合して光受容を担う Light-Oxygen-Voltage sensing (LOV) ドメインを 2 つ (LOV1、LOV2) とシグナル伝達に関わる蛋白質リン酸化酵素 (キナーゼ) ドメインをもち、青色光により活性制御される酵素として働く。LOV2 がキナーゼ活性の光制御分子スイッチとして働き、LOV1 が光感受性制御にかかわることが示唆されている。多く高等植物には、2 種類の phot (phot1 と phot2) が存在し、phot1 が弱光から中強光の広い光強度範囲で、phot2 が中強光から強光域の青色光センサーとして働く。

現在、全長フォトトロピンを人工的かつ大量に作り出すことが困難なため、部分構造の解析からその全容に迫る戦略で構造生物学的研究が進行している。phot1、phot2 の LOV1 ドメインの立体構造を明らかにするため、各 LOV1 を組み換え大腸菌で発現させて精製し、結晶を得た。得られた結晶は、いずれも多結晶で、回折強度測定に困難を極めた²⁾。phot1 LOV1 については、大型放射光施設 SPring-8 の BL44B2 で、多結晶から切り出した 0.02 mm の極細結晶に X 線を照射して回折測定を行った。phot2LOV1 結晶では、単結晶領域の切り出しが不可能で、BL41XU の 0.03 mm 径 X 線ビームを単結晶性領域にピンポイント照射して回折データを得た。これらの工夫により、結晶学的非対称単位を占有する各 LOV1 ドメイン二量体の立体構造を 2.0~2.1Å

で決定した (図 1)。

X 線小角散乱実験³⁾から、いずれの LOV1 も水溶液中で二量体を形成することが知られていた。今回の結晶構造解析により、二量体化の構造基盤が会合界面を形成する数個のアミノ酸残基と取り込まれた十数個の水分子であることが明らかとなり、全長 phot が生体内で二量体構造を有することが強く示唆された。さらに、LOV1 の遺伝子操作から、各残基の寄与を検討した。

生体内では蛋白質間相互作用によって情報伝達がなされる。伝達機構に利用される蛋白質部分構造として Per-Arnt-Sim(PAS)ドメイン構造があり、同種または異種 PAS ドメインの解離・会合が、シグナル伝達や遺伝子発現制御に利用されている。LOV1 ドメインが、PAS ドメインに分類されることから、二量体構造を基に PAS 会合体の構造的特徴を分類し、一般的な会合機構についても言及することができた。

今後、phot 全長の結晶構造解析による、光エネルギー生体内信号変換の分子機構の解明が待たれる。

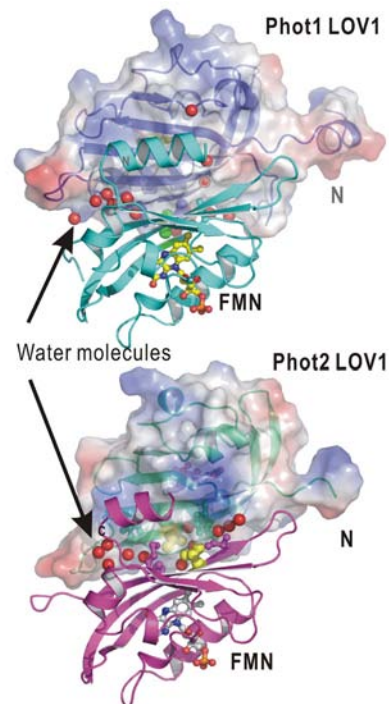


図 1. Phot1LOV1 と phot2LOV1 二量体の結晶構造

引用文献

- [1] J. M. Christie *Annu. Rev. Plant. Biol.* **58**, 21-45 (2007).
- [2] M. Nakasako *et al. Acta Cryst. F* **64**, 617-621. (2008).
- [3] M. Nakasako, T. Iwata, D. Matsuoka and S. Tokutomi, *Biochemistry* **43**, 14881-14890 (2004).

Science 誌 Perspectives 欄に研究成果が紹介される

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)

ニュースレター11月号で報告した研究成果 (*Science* **322**, 1073 – 1077, 2008) が *Science* 誌の Perspectives 欄に紹介されました。この Perspectives 欄は最近の注目すべき研究論文を取り上げて、その重要性和科学的意義について解説するものです。

PERSPECTIVES

CHEMISTRY

A Sideways Glance at Chemical Reactivity

David A. Blank

Chemical reactions can often be described with surprisingly few variables, such as the highest energy barrier that is crossed and the nature of any brief stops in energy valleys along the way from reactants to products (see the figure, top panel). However, if the goal is to describe the choreography of chemical reactions and not just their rates, then a more complete description is needed that includes details such as whether the low-energy path widens or narrows as the reaction proceeds. The vast area between the stable points on this energy landscape dictates how a reaction takes place but is usually the most challenging piece to survey (see the figure, middle panel). On page 1073 of this issue, [Takeuchi *et al.*](#) (1) have reexamined the well-studied photoisomerization of stilbene, which is representative of a broad class of reactions that includes the photochemistry of vision (2, 3). They map out previously hidden parts of the landscape through direct measurements of vibrational motions that occur in parts of the molecule that are not directly involved in the twisting of its double bond.

Starting around 1930, chemical reactions were described in terms of a potential energy surface that depicted how the energy of the molecules increases or decreases as bonds are broken, made, or deformed (4, 5). Since then, much effort has been focused on finding ways to experimentally measure and computationally access the potential energy surface. Experimental studies are especially challenging in that the reacting molecules spend an extremely short time in the unstable regions, so the majority of the experimental observations are made on relatively stable molecules, which in some cases may be only the reactants and products. One analogy is that we are trying to describe what the players are doing at a tennis match on the basis of seeing the ball only when it hits the court or a racket, not when it is in flight.

The unstable regions can be probed by finding connections between what goes on there and more stable states. For example, optical spectroscopic methods excite the mol-

ecules from stable ground states to electronic excited states. The absorption of light can probe the difference between ground and excited states, and, if done at enough points on the ground-state surface, can allow us to map out the excited-state surface (see the figure, bottom panel). The reaction described by [Takeuchi *et al.*](#) actually takes place on the excited-state surface, and the ground-state surface provides an initial point of reference.

However, light absorption as a probe of the excited-state surface is limited in its access because the electronic changes occur on a much faster time scale than the response of the heavier nuclei. In the energy landscape, there is no movement along the horizontal direc-

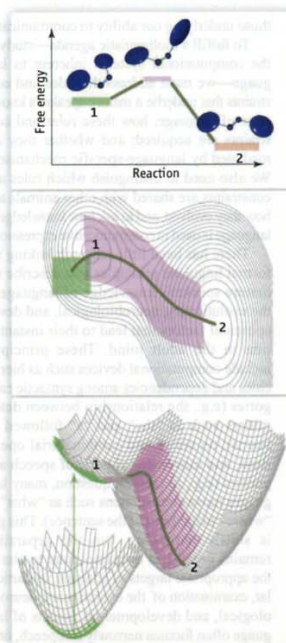
Ultrafast spectroscopy allows us to see what happens to parts of a molecule not directly involved in a chemical reaction.

tions that represent the distances between nuclei, so the transitions are described as “vertical.” Thus, when *cis*-stilbene is photoexcited, the bonding pattern of its molecular orbitals now favors the trans arrangement around the double bond, and the nuclear coordinates try very quickly to “catch up” to this new stable point (to invoke our tennis match, this vertical transition is the racket deforming the ball). The accessible part of the upper surface, directly above the region of stability on the reference surface, is called the Franck-Condon region (illustrated as the green area in the bottom panel of the figure).

Spectroscopic methods that use more than one absorption or emission event, or both, and that have time resolution comparable to the time spent between the stable regions (10^{-13} to 10^{-12} s), can be used to probe directly the unstable regions of the potential energy surfaces (6). In the simplest implementation, a light pulse excites the reactant onto the upper surface in the Franck-Condon region. After a short delay, a second light pulse can be used to report on the progress of the reaction. This type of experiment can map the narrow path followed from 1 to 2, referred to as the reaction coordinate (illustrated with olive green in the figure). [Takeuchi *et al.*](#) take the next step by adding an additional dimension to the probe. They not only follow the reaction coordinate (the twisting of the double bond) but also measure changes in vibrations of other bonds in the molecule as the twisting proceeds.

[Takeuchi *et al.*](#) map the changes in topology around the reaction coordinate and fill

Degrees of realism in depicting chemical reactions. In all of these depictions, reactants (green regions) convert into products by moving quickly along a reaction coordinate (olive green and pink regions). (Top) A simple view of the energy barriers encountered along the reaction coordinate, which reflects the changes in one bond. For stilbene, the double bond must break to allow the phenyl rings to rotate, and the coordinate is the rotation angle. (Middle) The energy landscape for two degrees of freedom (more than one bond’s motion) in a chemical reaction. Many more coordinates are often included, and depictions are slices in two dimensions. (Bottom) In a photoreaction, the changes in nuclear coordinates can occur along a second upper surface that represents an electronic excited state.



Department of Chemistry, University of Minnesota, 207 Pleasant Street SE, Minneapolis, MN 55455, USA. E-mail: blank@umn.edu

Nature Chemistry 誌が反応分子の実時間構造追跡を紹介

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)

ニュースレター11月号で報告したシス-スチルベン超高速光異性化における実時間構造追跡の研究成果 (*Science* **322**, 1073–1077, 2008) が *Nature Chemistry* 誌 (先行電子版) の Research Highlights 欄で紹介されました。

The screenshot shows the Nature Chemistry journal website interface. At the top, there is a search bar and a navigation menu. The main content area features the article title "Reaction dynamics: A new twist" by Gavin Armstrong. Below the title, there is a sub-heading "Ultrafast Raman spectroscopy can now be used to study the global motions of reacting polyatomic molecules and reveals how stilbene twists as it photoisomerizes". A molecular structure diagram of stilbene is shown. The text describes the photoexcited isomerization of cis-stilbene to its trans-isomer. On the right side, there are sections for "Subscribe to Nature Chemistry", "This issue" (with links to Table of contents, Previous article, Next article), "Article tools" (Send to a friend, Export citation, Export references, Rights and permissions, Order commercial reprints, Save this link), "Article navigation" (Reference), "Search PubMed for" (Gavin Armstrong), and "natureproducts" (search buyers guide).

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）の竹内佐年氏と田原太平氏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（*Science* **322**, 1073 – 1077, 2008）が科学新聞に掲載されました。研究内容の詳細は 11 月号の業績紹介欄をご参照ください。

科学新聞 2008 年 11 月 28 日号



石橋孝章氏の William F. Meggers Award 受賞および

受賞記念シンポジウム 報告

山口祥一 (理化学研究所・A02 班)

石橋孝章氏 (A02 班、研究計画代表者) と前田俊樹氏 (石橋氏の指導する大学院生) が、Society of Applied Spectroscopy の William F. Meggers Award を受賞された。本特定領域の仲間として、心からお祝いを申し上げたい。この賞は、Applied Spectroscopy 誌の掲載論文の内、際立って優れた内容と認められる論文が 1 年に 1 報選ばれ、その著者に送られるものである。対象となった論文は、

Toshiki Maeda and Taka-aki Ishibashi, "Ultraviolet Sum-Frequency Generation Spectrometer with a Wide Tunability of the Ultraviolet Probe," *Applied Spectroscopy*, **61**, 459-464 (2007).

である。紫外領域に吸収をもつ界面種の振動電子二重共鳴 SFG 分光法のための分光装置の論文であり、紫外光領域の広い波長範囲 (235-390 nm) で紫外プローブを波長可変化した初めてのマルチプレックス方式の振動 SFG 分光装置が詳しく紹介されている。この論文は、プローブ光を可視領域から紫外領域まで拡張することで、振動電子二重共鳴 SFG 分光の応用対象を重要な生体分子を多く含む芳香族分子系全般に一気に拡大するための基礎技術の開発という重要性を持っている。

授賞式は米国ネバダ州で行われた FACSS 2008 (the 35th annual Federation of Analytical Chemistry and Spectroscopy Societies)において、2008 年 9 月 30 日に行われ、石橋孝章氏に記念の楯と賞金の小切手が贈られた。翌 10 月 1 日午前中の全体会議において、“Development of a Multiplex Spectrometer for Doubly-Resonant SFG Spectroscopy”と題して石橋氏による受賞講演が行われ、電子励起プロファイルによる表面種の識別や薄膜のキラリティの検出等の二重共鳴 SFG 分光の応用例が紹介された。

Meggers Award では、FACSS 会議において、受賞者の研究と関連するテーマで受賞記念シンポジウムを行うことが恒例となっている。今年度の記念シンポジウムは、10 月 1 日午後山口の企画により、界面非線形分光の新しい技術をテーマに行われた。(招待講演 5

件、一般講演 1 件) 座長は、山口、岩田耕一氏 (東京大学)、Terry L. Gustafson 氏 (オハイオ州立大学) によってつとめられた。シンポジウムは、振動 SFG 分光の祖である Y. R. Shen 教授による基調講演から始まり、新しい手法や装置などを使った研究が発表され、活発な議論と意見交換が行われた。シンポジウムのプログラムは以下のとおりであった。

- Advances in Sum-Frequency Spectroscopy Technique; Y. Ron Shen (University of California at Berkeley)
- Air-Aqueous Interfaces Studied using Vibrational Sum Frequency Spectroscopy; Heather Allen (The Ohio State University)
- Sum Frequency Generation Imaging Microscopy of Self Assembled Monolayer Patterns; Steven Baldelli (University of Houston)
- Precise Structural Analysis of Interfaces and Materials by Nonlinear Optical Stokes Ellipsometry; Garth Simpson (Purdue University)
- Study of Interfacial Molecule using Novel Nonlinear Electronic Spectroscopy; Pratik Sen (Molecular spectroscopy Lab., RIKEN)
- Label-Free Detection of Drug-Biological Membrane Interaction; Trang T. Nguyen (University of Utah)



記念シンポジウムの講演者および座長 (左より、Gustafson、Simpson、Shen、Allen、Ishibashi、Baldelli、Nguyen、Sen、Yamaguchi、Iwata の各氏)

大西グループの木村建次郎講師が日本表面科学会技術賞を受賞

大西洋 (神戸大院理・A02 班)

A02 計画班の研究分担者である木村建次郎講師(神戸大院理)が日本表面科学会技術賞を受賞した。受賞業績は「走査型容量顕微鏡による MOSFET 動作時の不純物分布計測」である。次世代半導体デバイスの動作メカニズム解析において必要不可欠な情報であるキャリア密度分布を、デバイス動作特性の測定と同時に、ナノスケールで二次元可視化する技術の開発に成功したことが評価された。電気電子工学専攻を修了した木村講師は走査プローブ顕微鏡をはじめとするナノ計測評価技術のエキスパートであり、本年 4 月から本特定領域研究に研究分担者として参画している。

比較的単純な構造をもつ素構造(気相クラスター)から出発して、特異な構造を有する凝縮相(界面)を経て、分子量 10^4 を越える超分子化合物や生体物質にいたる分子高次系の機能を理解することが本特定研究の中心課題である。そこでは、これまで化学が占有してきたボトムアップ型のアプローチに加えて、半導体工学分野で発達してきたトップダウン的な物性計測が活躍する予感がある。予感を現実のものとするためにも、ボトムアップ構築した電子伝達系の電荷移動をトップダウン計測することはできるだろうか。ボトムアップとトップダウンが融合した新しい方法論を本特定領域から世界に向けて提案したいものである。

現代の高度情報化社会を支える LSI の基本構成素子である電界効果トランジスタ(MOSFET)は、その主要な素子寸法:ゲート長やゲート絶縁膜厚を nm オーダで制御する必要がある。また、Fin-MOSFET などの新構造素子の開発も急ピッチで進められており、素子性能を直接支配するチャンネルのキャリア密度分布変化を、直接評価する手法の開発が求められている。このような背景のもとで、木村講師は独自に開発を進めてきた走査型容量原子間力顕微鏡(Scanning Capacitance Force Microscopy: SCFM)[1,2]および走査型容量顕微鏡(Scanning Capacitance Microscopy: SCM)を駆使して、動作中 MOSFET における二次元キャリア密度分布計測を達成した。SCFM は AFM の探針-試料間に角周波数 ω の交流バイアス電圧を印加し、探針-試料間に誘起される静電気力に含まれる角周波数 3ω の振動成分(振幅が微分容量の大きさ:キ

ャリア密度、位相が微分容量の極性:キャリアの種類)を検出して探針-半導体試料間の容量変調成分(dC/dV)をする手法である。高周波容量センサーを用いて電氣的に容量変調成分(dC/dV)を検出する SCM とは異なり、AFM の高い力検出感度を直接利用することができる。一方、LSI ウェハ内の特定の MOSFET チャンネル内キャリア分布を、その素子を動作させながら評価するため、集束イオンビームアシスト蒸着法による立体配線加工技術を開発した。

これらの技術を用いて、MOSFET の各電極にそれぞれ独立にバイアスを印加して動作(静特性)状態における二次元キャリア密度分布の計測を実施したところ、図 1 に示すように、MOSFET 断面のチャンネル領域において、基板方向への二次元的な反転層形成の観測に成功した。

木村講師が開発した新しい容量顕微鏡法は、配線幅 50 nm 未満の超微細電界効果トランジスタのキャリア分布をトランジスタ動作中、すなわち in-situ に、計測することを可能にする。極微細トランジスタ動作の根元的理解に貢献する成果である。

なお、本研究は木村講師が京都大学大学院工学研究科在学中におこなったもので白田宏治氏・小林圭氏・山田啓文氏との共同受賞である。

- [1] K. Kobayashi et al, Appl. Phys. Lett. 81, 2629 (2002).
[2] K. Kimura et al. Appl. Surf. Sci. 210, 93 (2003).
[3] K. Kimura et al. J. Vac. Sci. Technol. B 24, 1371 (2006).

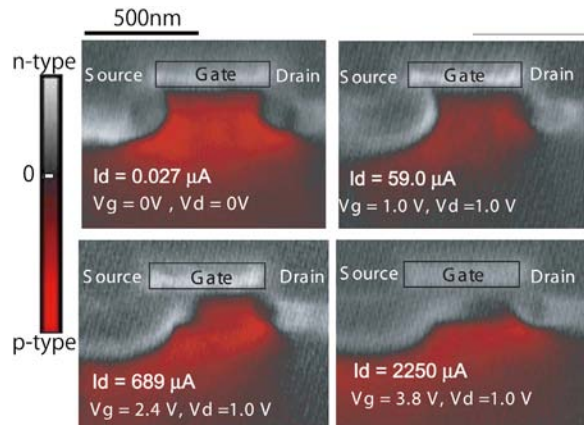


図 1. 左上・右上・左下・右下の順にソース電極とドレイン電極間を流れる電流増大に対応する顕微鏡像。

大西グループの野本知理博士が日本分光学会若手講演賞を受賞

大西洋 (神戸大院理・A02 班)

A02 班計画研究の分担者である野本知理博士(神戸大自然科学)が日本分光学会から若手講演賞を授与された。国際シンポジウム「テラヘルツ分光, 顕微分光, 生細胞分光の分子科学および分子イメージング分野における最近の進歩」において発表した講演 Near-surface Low-frequency Vibrations of TiO₂ (110) Observed by Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy が評価された。

可視-可視和周波分光・赤外-可視和周波分光・四次のコヒーレントラマン分光は、紫外可視吸収・赤外吸収・ラマン散乱を、偶数次の非線形光学過程と組み合わせることで界面選択性を付与した手法とみることができる。田原太平班長が率いる A02 班は、これらの界面選択的の光学分光において世界でもっとも高いレベルの研究成果をあげている。本特定領域研究が提供する異分野クロストークを大いに活用して、界面科学研究に新しいベクトルを作り出したいものである。

表彰された講演は、四次のコヒーレントラマン分光で観測した半導体表面の振動モードの起源と帰属に関するものである。四次のコヒーレントラマン分光はインパルス誘導ラマン散乱過程 (ISRS) で振動コヒーレンスを誘起し、ハイパーラマン散乱過程でプローブすることを意図した分光手法である(図1)。これまでに液体-気体もしくは液体-液体界面の色素分子や固体表面の低波数振動モードの四次ラマンスペクトルが報告されてきたが、振動励起メカニズムや振動モードの帰属には不明の点が多く残されていた。

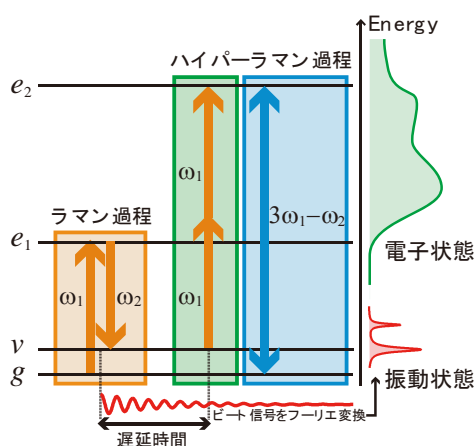


図1 四次のコヒーレントラマン分光法のダイアグラム。

たとえば、半導体表面においては、ISRS 過程に加えて、表面空乏層電場瞬間遮蔽機構 (TDFS) も振動コヒーレンス励起に寄与すると予想される。野本博士は、光触媒や色素増感太陽電池電極の材料として利用されている酸化チタン単結晶(図2)を用いて、2種類の励起メカニズムが寄与する度合いを実験的に明らかにした。

四次ラマン分光で観測した振動モードが専ら ISRS によって励起されるならば、入射光の偏光と結晶方位によって規定されるラマン散乱選択則に従う強度分布を示すはずである。酸化チタン表面で観測した7つの振動モードに対して、ポンプ光の偏光方向と入射方向を変化させたところ、ある一つの結晶方位・偏光方向のみで観測されるモードと、ほとんどの結晶方位・偏光方向で測定されるモードに分類できた。

ここで、四次ラマン分光で観測した振動モードが、結晶内部(バルク)の格子振動モードを表面に射影したモードであると仮定する。ポンプ過程のラマン散乱選択則にもとづいて、観測した7つの表面振動モードに対応するバルクの格子振動モードを帰属した。その結果、観測された表面振動モードのうち6種はバルクの赤外活性モードに由来することが明らかになった。

さらに、4種類の偏光・結晶方位全てに信号を与えた振動モードのビート初期位相にはポンプ偏光依存性が観測された。これらの結果は単一の励起メカニズムでは説明できない。二種類の励起メカニズム (ISRS と TDFS) が振動モードごとに異なる度合いで寄与すると考えなければならない。

四次のコヒーレントラマン分光法においても、線形ラマン分光と同様に、偏光や入射角を系統的に変化させる計測が必要であり、それが可能であることを示した成果である。

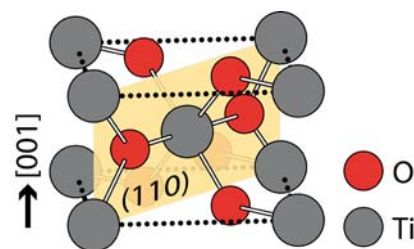


図2 ルチル型二酸化チタンの単位格子。(110)面を黄色であらわした。

中迫グループの研究成果が Journal of Molecular Biology 誌の表紙に採用され、新聞に掲載される

中迫グループ（A03 班、公募研究）の中迫雅由氏らによる植物の青色光受容体フォトトロピンの立体構造に関する研究成果が、Journal of Molecular Biology 誌の表紙に採用され、日刊工業新聞、化学工業日報、科学新聞および SPring-8 ホームページに掲載されました。研究内容の詳細は、本号の業績紹介覧をご参照ください。

日刊工業新聞 2008 年 8 月 25 日朝刊 9 面

**植物の光感じる仕組み
分子レベルで解明**
慶大・大阪府大

慶応義塾大学の中迫雅由教授、大阪府立大学の徳富哲教授らのグループは、植物が光を感じる仕組みの一端を、分子レベルで明らかにした。光合成の効率化に深くかかわっているたんぱく質受容体の立体構造を、大型放射光施設「スプリング8」で解析することで、突き止めた。今回の成果は、生体分子を利用したナノ光センサーの開発に道を開くものと期待される。

植物は、発芽や開花といった生理反応を光によって操作している。また、光合成を行う上でも光は重要な要素だ。そのため、葉の受光面積を広げるなど光の利用の最適化を実行。青色光を受けるとたんぱく質「フォトトロピン1」「フォトトロピン2」などが、中心的な役割を果たしている。

中迫教授らは、光の感受性制御に関与している可能性が高いフォトトロピン1、2の受容体に着目。シロイヌナズナ由来の受容体を精製した後に結晶化。スプリング8で回折X線測定を試みた。その結果、フォトトロピンの光感受性を制御する物質「LOV1」の結合様式がフォトトロピン1と2の間で異なることが判明。さらに、その結合様式が両者の光強度感受性をコントロールしていることが分かった。

今回の成果は、9月5日発売の米・科学誌「ジャーナル・オブ・モレキュラー・バイオロジー」の表紙に採用される予定だ。

化学工業日報 2008 年 8 月 26 日朝刊 9 面

植物が光感じる分子機構

光受容ドメイン構造から

慶大など解明

慶應義塾大学、大阪府立大学、高輝度光科学研究センター、理化学研究所は共同で、植物が光を感じる分子メカニズムの一端を解明した。光合成など生理反応をつかさどる青色光受容たん白質

のフォトトロピン1と2に関し、光受容ドメインのひとつであるLOV1の立体構造を解明した。フォトトロピンの光感受性を担うLOVドメインの結合様式が、フォトトロピン1、2の光強度感受性を制御している可能性ができた。

さらに、LOVドメインが、体内シグナル伝達にかかわるたん白質相互作用部位にみられる主要なドメイン構造であるPASドメインファミリーに属することから、体内シグナル伝達におけるたん白質間相互作用様式に新たな知見を付け加えた。

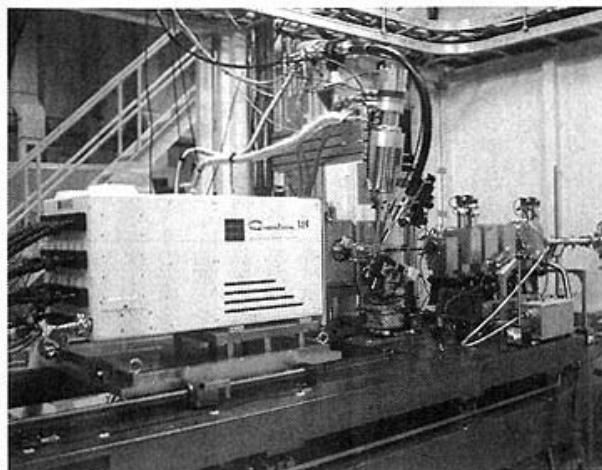
同成果は米国科学誌「ジャーナルオブモレキュラーバイオロジー」のオンライン版で公開。

科学新聞 2008 年 9 月 5 日朝刊 1 面

植物青色光受容タンパク質 フォトトロピンの構造解析

—慶応大などのグループ成功—

慶応大学理工学部の中迫雅由教授および大阪府立大学大学院理学系研究科の徳富哲教授らの研究グループは、理化学研究所、高輝度光科学研究センターと共同で、植物の光屈性など光合成の効率化に関わる様々な生理反応を担う、青色光受容タンパク質フォトトロピ



ン光受容ドメインの構造解析に成功した。フォトトロピンは、約千個のアミノ酸からなり、光を受けるための小分子（フラビンモノヌクレオチド）を2つ結合している。中迫教授によると「植物は光合成を効率よく行うために光環境情報が必要で、これを敏感に捕らえる光センサーをもっています。青色光受容タンパク質フォトトロピンと2は、彼のダーウィ

ンも研究報告している光屈性などの光合成効率化反応の光センサーとして見つけられました」という。フォトトロピンは分子内に光センサーシグナルに関与するLOV1、LOV2の2つの領域（ドメイン）を持ち、光によって活性制御される酵素として機能している。

今回、フォトトロピン1と2のLOVドメインの結晶構造を、Spring-8のマイクログリーンX線を用いて解析した。その結果、いずれのフォトトロピ

X線回折実験で利用したSpring-8BL41XUの実験装置（Spring-8のHome Pageよりダウンロード）

ンでも、2つのLOVドメインが会合して構造単位を構成していた。会合形態が異なることから、LOVドメインが、フォトトロピン1と2の役割分担（異なる光感受性を担当）に関わる可能性が示唆された。

この成果により、植物の重要な生理機能の青色光による制御機構の分子基盤の一端が解明されたこととなる。

中迫教授の話「フォトトロピンの構造・機能の詳細を知るためには、フォトトロピン全長の結晶構造解析が不可欠であり、光による酵素活性制御分子基盤の全容解明が待たれています。

今回の成果は、『光情報ネットワーク』による植物生理機能制御の分子機構解明に弾みをつけ、生体分子を利用したナノ光センサー開発にも役立つと考えられています」



Journal of Molecular Biology 誌 2008 年 9 月 5 日号表紙

