

第 5 回公開シンポジウム 開催報告

藤井正明 (東工大資源研・総括班)

本特定領域研究の第 5 回公開シンポジウムが、7 月 11 日から 13 日の 3 日間にわたり、札幌市のホテル・ロイトン札幌にて開催された。本シンポジウムには 100 名の参加者があり、口頭発表 31 件、ポスター発表 71 件の成果発表が行われた。本公開シンポジウムは国際シンポジウムであり、本特定領域に対する評価と助言を行って下さる国内評価委員 5 名に加え、7 名の外国人評価委員もご参加頂いた。ご多忙の中、遠路お越し頂いた上、長時間にわたりご参加下さったことに感謝申し上げます。紙面の関係上、A01、A02、A03 各班のセッションの内容を口頭発表を中心にして報告するが、3 日目に行われたポスターセッションにも最新の成果が数多く発表され、コーヒープレイクの間も活発な議論が行われていた事をご報告したい。

A01 班では 3 件の招待講演と班員による 8 件の口頭発表が行われた。藤井代表の挨拶と領域全体の進捗状況の説明に引き続き、関谷班長より A01 班の研究進捗状況とハイライト、受賞、共同研究の推進状況が説明された。続いて自身が行った 7-アザインドール・水 1:2 と 1:3 クラスターの周波数分光とピコ秒時間分解分光の実験から、1:3 クラスターの水ネットワークの異性化反応の発見が紹介された。立川氏は経路積分を用いた H_2O_3 -の酸素原子間距離の温度変化の同位体効果及びポリフィセンのダブルプロトン移動機構について講演した。江幡氏は、ベンゼン 2 量体の CH 振動を励起したときの振動緩和 IVR の同位体効果を異性体 Top 型と Stem 型を選別して測定し、IVR 速度の違いが振動緩和に 3 段階のステップを仮定すると合理的に説明できることを示した。藤井(正)氏は、レーザー蒸発法を用いて気相カテコールアミンの異性体を測定し、その数がベンゼン環の OH 基の位置と数に著しく影響を受ける事、及び分子内の双極子モーメント間の相互作用で説明できる事を示した。特に異性体の数は異性化障壁に依存しており、異性体数の少ない神経伝達物質はフレキシブルな構造である事を明らかにした。また、アドレナリンのベータ₂受容体のポケット構造に対応する 5 残基ポリペプチドの REMPI と赤外スペクトルの観測に成功したことが紹介された。



三枝氏は、Oscillating mill を用いてレーザーアブレーションの効率を向上させるための方法とこれを応用した N6,N6-dimethyladenosine dimer や sugar-phosphate 基をもつヌクレオチドの赤外スペクトルについて報告した。外国人評価委員である Christophe Juvet 氏 (Université Paris Sud) は、タンパク中のトリプトファン の二重指数減衰をモチーフとしてプロトン化したトリプトファン の励起状態の計算と実験の研究を紹介し、解離過程には、内部転換を経由する過程と直接解離の二つの過程が存在することを明らかにした。同じく外国人評価委員である Klaus Müller-Dethlefs 氏 (University of Manchester) は研究室で開発したレーザー脱離法を用いてトリプトファン の高分解能光電子 (MATI) スペクトルを初めて観測したことを紹介し、カチオンの基

底状態と低エネルギー励起状態の帰属を再検討する必要があることを示した。さらに新たに開発中の ultra-cold high-density plasma 法とその生体分子分光への可能性に関して論じた。大島氏は NO-Ar のフェムト秒インパルスプラズマ励起による波束生成の結果とベンゼン- $(\text{He})_2$ とベンゼン- (H_2) の高分解能 ($\sim 250\text{MHz}$) 電子スペクトルの測定という両極の成果を報告した。特に高分解能分光から He がベンゼン環の上下を転移することを明らかにした。藤井(朱)氏は、中性水クラスターの構造を phenol をプローブとして測定できる phenol- $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=49$) の赤外スペクトルを測定し、水分子の数が増加するにつれて、水の 4 配位構造の寄与が増加することを発見した。一方プロトン付加水クラスター $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 20\sim 200$) の赤外スペクトルのクラスターサイズ依存性を調査したところ、 $n=60$ 付近から水の数が増加するにつれて水の 4 配位構造に帰属される吸収強度の増加が観測された。この結果は、大サイズクラスターにおいて氷構造ができていないことを示唆しており、興味深い。外国人評価委員である Seong Keun Kim 氏 (Seoul National University) は新しい FRET 法である 3-color FRET に関する成果を紹介した。同氏は元来気相分光の研究者であり、気相分光の経験を生かした新たな展開は大いに興味を呼んだ。

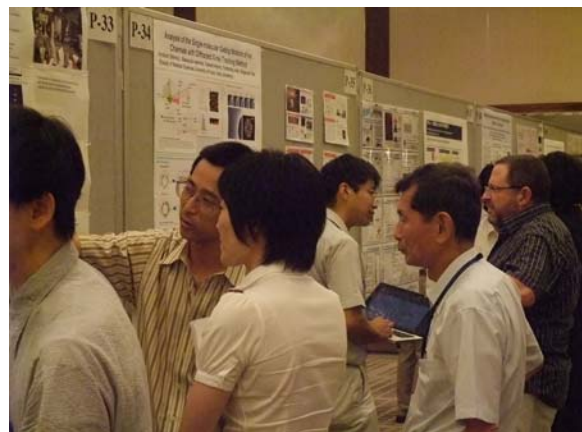
A02 班の口頭発表では 30 分間の招待講演 2 件、班員による講演が 8 件、合計 10 件の講演が行われた。A02 班の招待講演は、外国人評価委員である Sanford Ruhman 氏 (the Hebrew University of Jerusalem) と Kankan Bhattacharyya 氏 (Indian Association for Cultivation of Science) によって行われた。Ruhman 氏の講演では、太陽電池の高効率化と関係するナノドットの多励起生成 (Multi Exciton Generation, MEG) の研究の現状と問題点が既報のデータと自身の研究グループと結果を比較しながら詳しく議論された。

Bhattacharyya 氏の講演では、蛍光相関分光法があたえる不均一試料中の拡散係数の分布情報に関して、イオン液体、カチオン性ベシクル、脂質ベシクルなどを例に挙げ、詳しく紹介された。

班員の講演は、班長の田原太平氏 (理研) から始まった。領域全体に於ける A02 班 (複合高次系) の位置づけの説明と班員の研究の概要の紹介が行われた後、田原グループの研究のうち、特にヘテロダイン検出振動 SFG 分光法を用いた水面上の脂質膜に関する研究が紹介された。SFG 分光によって明らかとなった界面近傍の水分子の配向の脂質の電荷に対する依存性の詳



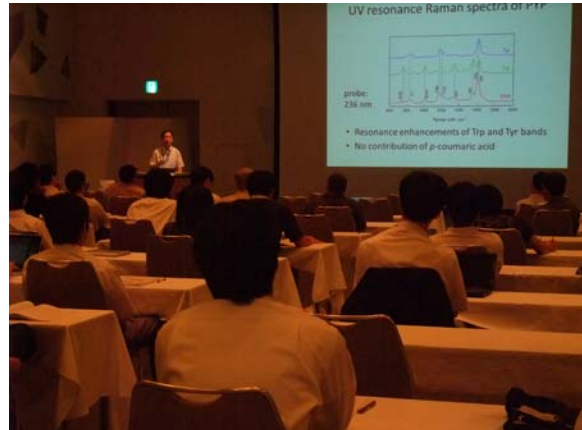
細や、この系を赤外光で励起した際の動力学についての最新結果が紹介された。石橋孝章氏 (広大) は、水溶液と接したシランカップリング膜の振動 SFG 分光のための新規開発基板とそれを用いた水溶液と接したフルオレセイン単分子膜の振動電子二重共鳴 SFG 分光に関する報告した。二重共鳴電子励起スペクトルが与える界面種の電子状態情報の重要性が強調された。大西洋氏 (神戸大) は、液体中の周波数変調 AFM (FM-AFM) 測定の講演を行った。特に原子レベルの空間分解能が深さ方向と水平方向の両方向に関して達成できていることが強調された。奥山弘氏 (京大) は、清浄銅表面上の水分子の吸着の結果形成する水素結合体におけるトンネル電流誘起水素結合切換え反応の顕微鏡観測に関して報告した。坂本章氏 (埼玉大) は、近赤外プローブを β -カロテンの用いた時間分解ラマン分光の結果と開口型 SNOM を用いたジアセチレン LB 膜の局所的な光有機重合反応に関して講演した。藤塚守氏 (阪大) は、時間分解紫外可視吸収分光による DNA 分子内の電子移動速度の測定の結果を報告した。出羽毅久氏 (名工大) は、基板上的脂質二重膜中の LH1-RC/LH2 集合体の構築とその集合体に関する AFM 観測、光電変換計測の結果を報告した。



藤野竜也氏（首都大）は、MALDI の素過程理解と高効率化を目指した研究として、MALDI のマトリックス剤の一つである 2,4,6-trihydroxyacetophenone に於けるマトリックス分子内のプロトン移動機構の関与、フェムト秒レーザー誘起 MALDI 装置による脱離過程の実時間観測、新規開発アルカリイオン (Li^+ , K^+ , Na^+) 置換ゼオライトマトリックス剤の性能、などの研究結果を紹介した。

A03 班の口頭発表では 30 分間の招待講演 2 件、職員による講演が 8 件、合計 10 件の講演が行われた。

班長の水谷は、A03 班のアクティビティを報告したのち、光センサータンパク質 **Photoactive Yellow Protein** の水素結合ネットワークについての研究成果を報告した。このタンパク質の発色団が周囲のアミノ酸残基と形成する水素結合の間に相関があることを、時間分解共鳴ラマン分光法を用いて明らかにした。清水氏は、カリウムイオンチャネルの構造ダイナミクス観測について報告した。ケージド化合物を用い、光誘起の pH ジャンプにより、閉構造から開構造への遷移するようすが、タンパク質に結合したナノ結晶の回折点の動きから鮮やかに示された。須藤氏は、光センサーとして働くレチナルタンパク質について、本特定領域で取り組んでこられた内容を総括的に紹介された。センシングに重要なアミノ酸残基の同定、発色団の吸収波長制御機構解明などについて最近の成果を報告した。また、氏が新規に発見したタンパク質についても述べた。外国人評価委員である Paul Champion 氏 (Northeastern University) は、タンパク質にみられる低振動モードについて講演した。タンパク質中のヘムのさまざまな面外振動を系統的に観測し、その機能との相関を調べた。また、GFP の低振動モードの同位体効果を調べ、プロトン移動のメカニズムについて議論した。加納氏は、分光イメージングによる生細胞の観測について報告した。CARS および三次和周波などの多光子分光法によって、細胞中の異なった分子をプローブできることを示した。同じく外国人評価委員である Gilbert Walker 氏 (University of Toronto) は、原子間力顕微鏡を用いた高分子弾性に関する研究について述べた。また、金属ナノ粒子の表面プラズモンを利用した細胞表面に吸着した分子をプローブする手法についても紹介した。熊崎氏は最近見出した、CW 光励起によるアンチストークス蛍光検出を利用した植物細胞の光合成系 I の含量計測法を示した。この方法と従来の手法を組み合わせることによって、葉緑体中での光合成系 I/III の含有量比を求めた結果を報告した。飯野



氏は、生細胞中での ATP 合成酵素の回転運動の FRET 観測法開発について報告した。生細胞中での観測の前段階として、リボソームに再構成した ATP 合成酵素の回転運動を観測した結果を報告した。また、色素標識の効率向上など、生細胞中での観測の解決すべき問題点についても述べた。上久保氏は、中性子回折法を用いて、光センサータンパク質 **Photoactive Yellow Protein** 中の水素結合の性質を調べた。水素原子の位置を高精度に決定できるという手法の特徴を活かし、発色団周辺に形成される水素結合ネットワークにおいて、低障壁水素結合が形成されるか否かについてアミノ酸置換の影響を調べた。松下氏は、極低温下でも使用可能な（収差の少ない）対物レンズの開発とそれを用いたタンパク質の一分子観測についての成果を報告した。アデニル酸シクラーゼ、光合成光集光系複合体に関して、複数のコンフォメーションが検出され、温度上昇によってコンフォメーション間の遷移が起きることを述べた。また、単一タンパク質分子の赤外吸収スペクトル計測についても紹介した。これは単一タンパク質分子で、赤外吸収スペクトルを計測した初めての例である。

以上の様に 3 日間に渡る本領域 2 回目の国際シンポジウムは無事に終了した。国内の評価委員の先生方並びに外国人評価委員の先生方からは多くのコメントやご助言そして暖かい御激励を頂いた。特に外国人評価委員の先生方からは 4 ページに渡る詳細な評価レポートを頂戴している。これら貴重なご助言を元に領域の取りまとめと今後の発展に向けて一層励むつもりである。

以上

業績紹介：超原子価クラスター $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_m(\text{NH}_3)_n\text{-H}$ の構造と安定性：微視的溶媒和と水素原子の局在化位置のスイッチング

富宅喜代一（神戸大院理・計画研究代表者）

石川春樹（神戸大院理・計画研究分担者）

山田勇治（福岡大理）

論文題目："Solvation structure and stability of $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_m(\text{NH}_3)_n\text{-H}$ hypervalent clusters: Ionization potentials and switching of hydrogen-atom localized site"

著者：Yuji Yamada, Haruki Ishikawa, Kiyokazu Fuke

雑誌巻号：J. Phys. Chem. A, 115, 8380-8391 (2011)

NH_4 で代表される超原子価ラジカルは、最外殻電子が非常に緩く結合しているため、非常に大きな溶媒効果を示し、微視的溶媒和のモデル化合物として非常に興味深い。またプロトン移動等の化学反応の中間体として重要な役割を果たしていることも明らかになってきている。最近ではポリペプチド等の質量分析と関連して、プロトン付加体の電子再結合で N 末端に発生するラジカルの反応機構が詳しく研究され、タンパク質の構造解析に応用されている。後者の研究ではアルキルアンモニウムラジカルの構造と安定性の情報が重要となる。我々の研究室では NH_4 の溶液中での存在状態を明らかにする視点で、以前からラジカルを含むクラスターの生成と微視的溶媒和過程を系統的に研究してきた。ここでは基底状態の研究例が無いジメチルアンモニウムラジカル $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2; \bar{\text{D}}]$ のアンモニアクラスター (A_n) 内での構造と溶媒和特性を明らかにするため、イオン化ポテンシャル (IP) の測定、フェムト秒分光と分子軌道計算を組み合わせ調べて。超音速自由噴流中に生成したジメチルアミン (D) クラスターのフェムト秒分光により、 $\bar{\text{D}}$ の寿命は 1 ps 以下と、 NH_4 (13 ps) に比べ非常に短いことが確認された。また NH_4 は $(\text{NH}_3)_n$ 内で溶媒和により安定化され μs 以上の長寿命となるのと異なり、 $\bar{\text{D}}$ は D_n クラスター中でも溶媒和による長寿命化が起こらないことがわかった。この差異は水素脱離のポテンシャル障壁の計算の結果、 $\bar{\text{D}}$ の基底状態と励起状態に解離性の炭素の 3s リドベルグ状態が混ざるため、N 原子の 3s リドベルグ状態からなる NH_4 に比べ解離障壁が非常に低く、またクラスター中でも安定化が小さく水素原子の脱離が容易に起こるため、寿命が短くなることが明らかになった。図

1 にアンモニアとの混合クラスターについて測定した $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_m(\text{NH}_3)_n\text{-H}$ の IP 値を示す。この結果の特徴は、(1) $n=1$ の IP は $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ の値とほぼ等しく、(2) $n=2-4$ の IP は $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ に比べ非常に低い値をとり、さらに (3) $n \geq 5$ では再び $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_n$ と同じ値をとる。(1) の結果は水素原子が NH_3 に局在し、 $\text{D}_1\text{A}_1\text{-H}$ 錯体では NH_4 が核となっていることを示している。また $n=2-4$ では計算で得られた安定構造と IP 値の比較により、IP 値のより低い $\bar{\text{D}}$ が $\text{A}\bar{\text{D}}\text{A}$ 型の核を形成して安定化していると結論された。さらに大きなクラスターでは、配位数の増加でより大きく安定化された NH_4 を核とした異性体が安定に存在することが明らかになった。この結果から、 NH_3 分子の増加とともに余剰の水素原子の局在位置がジメチルアミンと NH_3 の間で 2 度入れ替わることが実証された。 $\bar{\text{D}}$ の $(\text{NH}_3)_n$ 中での安定化は NH_4 のように溶媒和によるエネルギー的な安定化でなく、 $\text{A}\bar{\text{D}}\text{A}$ 型の核の形成により、水素原子の脱離反応が水素結合でブロックされることにより長寿命化することがこの研究で検証された。同様に二量体 ($\bar{\text{D}}\text{D}$) を含むクラスターでは、ラジカルは $\text{AD}\bar{\text{D}}\text{A}$ 型の水素結合ネットワークを形成し安定化する。他方、 $\text{D}\bar{\text{D}}\text{A}$ や $\text{D}\bar{\text{D}}\text{D}$ 型のクラスターは前記の $\text{A}\bar{\text{D}}\text{A}$ 型と同じ理由で安定化すると予測されるが、フェムト秒分光により 1 ps 以下の短寿命種であることが検証された。これらのクラスターでは、クラスター内で水素原子が移動し、末端が $\bar{\text{D}}$ となり容易に水素脱離を起こす $\bar{\text{D}}\text{D}\text{A}$ や $\bar{\text{D}}\text{D}\text{D}$ への異性化が起こっていると考えられる。

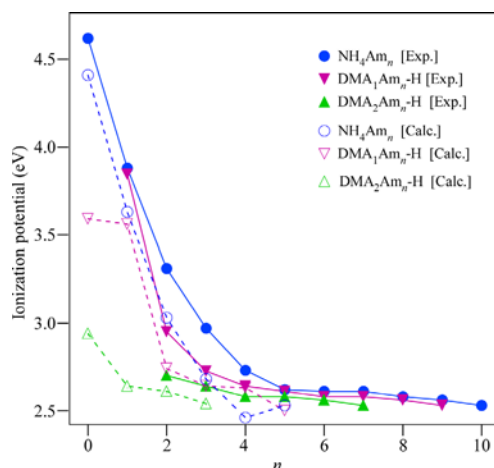


図 1 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_m(\text{NH}_3)_n\text{-H}$ の IP 値のサイズ依存性