

## 業績紹介：水素原子のリレー反応を実空間で観測

奥山弘 (京大院理・公募研究代表者)

論文題目："H-atom relay reactions in real space"

著者：T. Kumagai, A. Shiotari, H. Okuyama, S. Hatta, T. Aruga, I. Hamada, T. Frederiksen, and H. Ueba

雑誌巻号：Nature Mater. 11, 167-172 (2012)

物質中におけるプロトンや水素原子の移動は化学、生物学において重要な役割を果たしている。特に水素結合系におけるプロトン移動は、有機化学反応における酸・塩基反応や、生体中の酵素触媒反応の反応素過程として極めて重要であり、今から約 200 年前にグロータスがプロトンリレー移動の考えを提唱して以来、その分子レベルでの詳細はまだよく分かっていない。その原因として、プロトンの量子力学的性質(プロトントンネリング)や、移動過程における周囲との相互作用(溶媒分子、分子間振動、...)が、その反応機構をより複雑なものにしているためであると考えられている。今回、環境をできるだけ排除した理想モデルとして、一個の水分子( $\text{H}_2\text{O}$ ) に隣接して数個の水酸基( $\text{OH}$ )が並ぶ一次元鎖構造を銅基板上に作製した。端の水分子に適切なエネルギーをもった電子を走査トンネル顕微鏡から当てると、水分子を構成する一個の水素原子(プロトン)が次々と隣の  $\text{OH}$  分子に乗り移り、最終的には端にある  $\text{OH}$  が  $\text{H}_2\text{O}$  に変化する単一分子間のプロトン移動を観測し、その物理的機構を理論的に明らかにした。

6 K に冷却した銅表面に水分子を真空中で吹き付け、その場で走査トンネル顕微鏡( $\text{STM}$ )を用いて観察した。個々の水分子は銅表面上にモノマーとして吸着する。 $\text{STM}$  を用いた分子操作により水分子から水酸基を生成し、さらに水酸基を 2-4 つ並べ、最後に水分子 1 個を端に付けることにより、一次元の水素結合複合体  $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})_n$  ( $n=2-4$ ) を人工的に作製した。

この一次元複合体の水分子に  $\text{STM}$  から高エネルギーのトンネル電子を注入すると、水分子の位置が複合体の逆側に移動した像が得られた。これは  $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})_2 \rightarrow (\text{OH})_2-\text{H}_2\text{O}$  の反応に対応する。酸素の吸着サイトを調べたところ反応前後で変化しておらず、水素原子だけが多段的に移動して反応が進行することがわかった。同様に長い複合体においても水素移動反応  $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})_4 \rightarrow (\text{OH})_4-\text{H}_2\text{O}$  が進行し(図 1)、4 つの水素原子が次々

に隣の水酸基に移動して最終的に逆側の端に水分子が生成することがわかった(リレー反応)。生成物は反応前と等価で反応は可逆である。従ってこのリレー反応に対して、注入するトンネル電子のエネルギー依存性や電流依存性など詳細な実験が可能であり、その結果、水分子のはさみ振動、または  $\text{O-H}$  伸縮振動励起を介してリレー反応が進行することが明らかとなった。本研究は複数のプロトンが関与する分子連動を初めて微視的に直接捉えたものであり、今後は酸塩基性分子と水分子間のプロトン交換反応など、実空間を切り口とした新しい協同現象の研究へ展開が期待される。

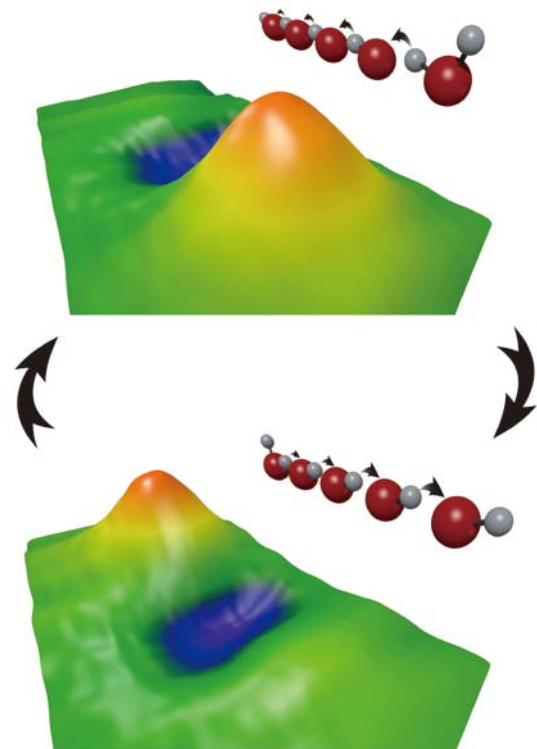


図 1  $\text{H}_2\text{O}-(\text{OH})_4$  の  $\text{STM}$  像 (3 次元表示) と対応する複合体の模式絵。図の高い (赤い) 箇所が水分子の位置に対応し、低い (青い) 箇所が  $\text{OH}$  列に対応する。水分子に高エネルギーの電子を注入することで、水分子のはさみ振動が励起され、プロトンリレー反応が誘起される。

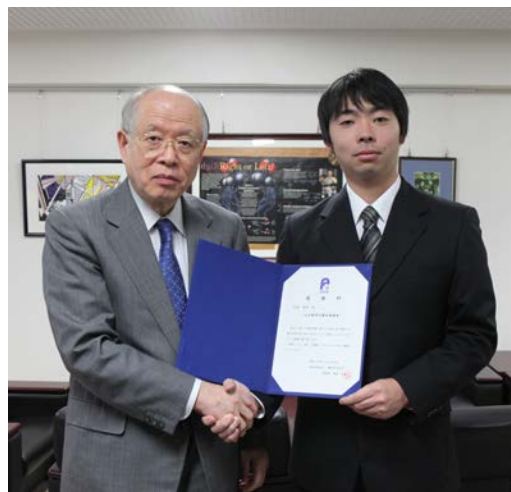
## 田原グループの乙須拓洋さんが分子科学会優秀講演賞を受賞

石井邦彦 (理研・A02 計画研究分担者)

田原太平 (理研・A02 計画研究代表者)

理研田原グループ (A02 計画班) 博士研究員の乙須拓洋さん (特別研究員) が、平成 23 年 9 月 20 日 (火) から 23 日 (金) まで札幌コンベンションセンターで開催された第 5 回分子科学討論会で分子科学会優秀講演賞を受賞しました。今回乙須さんは生体関連分子のセッションで「二次元蛍光寿命相関分光で観る蛋白質自発ゆらぎ：シトクロム c のマイクロ秒構造転移ダイナミクス」と題する口頭講演を行い、5 会場で計 10 名選出された優秀講演賞受賞者の一人に選ばれました。

乙須さんの研究テーマは先端的な分光計測法を用いた蛋白質の構造転移ダイナミクスの解明です。今回の講演では、新しい方法である蛍光寿命相関解析法[1, 2]を蛋白質の折れ畳みの問題に適用した成果を発表しました。この蛍光寿命相関解析法は生体分子などの複雑分子の自発揺らぎを調べることを目的としてわれわれが最近開発した独自の分光法で、今、その有効性を様々な系に応用して検証しているところです。乙須さんは折れ畳み研究のモデル蛋白質であるシトクロム c を対象に選び、酸性変性条件下で現れる変性中間体が天然状態・完全変性状態の間でどのような時間スケールで構造転移しているのかを問題にしました。まずシトクロム c が発色団としてヘムを持つことを利用し、C 端領域のシステイン残基に Alexa546 色素を結合させてヘムへの蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) を色素の蛍光寿命の変化として検出する実験系をデザインしました。この系に対して蛍光寿命の値が蛋白質の構造転移に伴って揺らぐ様子を相関関数として計測することで、マイクロ秒スケールの構造転移ダイナミクスの描像を得ることができます[1]。乙須さんは測定上の種々の問題を一つ一つ解決しながら実験条件を最適化し、数日間のデータ積算の末、酸性変性条件下でシトクロム c が数マイクロ秒の時定数で構造転移を示すという結果を得ました。さらに観測された転移の帰属を行うため、このデータに二次元蛍光寿命相関解析[2]を適用し、異なる蛍光寿命を持つ状態間の平衡化過程を詳細に検討しました。その結果、マイクロ秒オーダーの時間領域で天然状態と変性中間体との間の転移が起こっていることなどを明らかにし、この分子の構造転移ダイナミ



理研の野依理事長より感謝状を受け取る乙須さん

クスについて新しいモデルを提出しました。

乙須さんは生物物理分野の出身ですが、分光計測を用いた物理化学研究を行っている田原グループに加わってからは、その蛋白質科学のバックグラウンドを活かして、先端分光計測と生物物理を結合させた新しい方向の研究を切り拓いています。今回の成果はそのチャレンジが実を結んだもので、共同研究者として大変嬉しく思っています。現在、乙須さんは今回のデータを論文にまとめるべく、さらなる実験・解析を精力的に行うと同時に、新しい装置の立ち上げを開始し、その研究をさらに飛躍させようとしています。高次系分子科学の若手研究者として、今後の一層の活躍が期待されます。

[1] K. Ishii and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **114**, 12383–12391 (2010).

[2] K. Ishii and T. Tahara, *Chem. Phys. Lett.* **519–520**, 130–133 (2012); 石井邦彦・田原太平, 第 5 回分子科学討論会, 1B09 (2011).

## 第 12 回ミニ公開シンポジウム 報告

須藤雄気 (名大院理・A03 班)

井上圭一 (名工大院工・A03 班)

「光受容タンパク質」と題した第 12 回ミニ公開シンポジウムが、平成 23 年 10 月 26 日(水)、27 日(木)に、三谷温泉松風園(愛知県蒲郡市)で開催された。光受容タンパク質は、その特性から種々の分光法と相性が良く、古くから様々な手法により研究され、最も理解の進んでいるタンパク質群の一つである。本シンポジウムでは、①分光学的手法により、②他の実験的手法により、③より高次の生体系を題材に、④理論科学的に、「光の」「光による」「光のための」生命現象を議論すると共に、次代の「生体系分子科学」について展望することを目的とした。

1 日目は、はじめに須藤(A03)から趣旨説明が行われ、次いで藤井正明先生(A01)から、光受容タンパク質への期待と種々の分光法についての説明がなされた。水谷泰久先生(A03)からは、タンパク質の運動的機能実現についての問題提起と、時間分解ラマン分光法によるアプローチについて発表が行われた。休憩を挟んで、神取秀樹先生(A03)は赤外分光法によるフラビンタンパク質の研究を紹介され、小倉尚志先生(A03)は、試料調製まで含めた最適化によるチトクロム *c* 酸化酵素の構造ダイナミクスと反応機構について話題提供された。さらに領域外より、下野和実先生(松山大学/理研 SSBC)より、測定のボトルネックとなり、一般に試料調製が困難な膜タンパク質を無細胞タンパク質調製法により構造・機能を維持したまま得る試みについて、石北央先生(京都大学/JST・さきがけ)からは、理論科学を実験科学と密接にリンクさせることにより明らかとなったフォトシステム I 及び II についての電子移動・プロトン移動メカニズムについての発表があり、田中謙二先生(生理研)は、光受容タンパク質を扱いはじめた経緯を精神科医としての立場から説明され、いわゆるオプトジェネティクスについて話題提供された。その夜の懇親会は、誇張では無く「大変(異常)な盛り上がり」をみせ、集合写真にも写るメスフラスコが大活躍することとなった(詳細を知りたい方は参加者までお尋ね下さい)。

2 日目は、領域外より、藤本和宏先生(神戸大学)から量子化学計算によるロドプシンの波長制御とエネ

ルギー移動機構について、今村博臣先生(京都大学)より、蛍光タンパク質とエネルギー移動を利用した細胞内 ATP 濃度の可視化について、樋口ゆり子先生(京都大学/JST・さきがけ)は、生きたマウスにおける細胞・分子の光イメージングについて話題提供された。次いで、古谷祐詞先生(A01)から偏光時間分解赤外分解法により、水分子の構造変化を捉える挑戦的な試みについて話題提供がなされた。昼食を挟んで午後からは、太田薫先生(A02)から凝縮相での赤外分光法による分子のダイナミクスの研究について、井上(A03)からは、新しい機能を持つロドプシン分子の紹介がなされた。さらに、出羽毅久先生(A02)からは光合成アンテナ膜タンパク質集合体の原子間力顕微鏡による観察と機能解析について、最後に上久保裕生先生(A03)は、フォトアクティブイエロープロテイン(PYP)内の低障壁水素結合について、変異体での結果と今後の展望も含めて発表された。

シンポジウムには A01 から A03 班の研究者、領域外からの研究者、大学院生、ポスドク合わせて 23 名の参加があった。発表中での質問・討論もあって、ほぼ全ての発表は予定時間を超過し、極めて活発な議論がなされた(我々タイムキーパーの力量不足??)。光受容タンパク質研究が、分子科学的にもあるいは他の学問領域でもホットな領域であることを象徴していると考えており、今後光受容タンパク質を軸とした、さらなる領域間の横断的な研究の発展を期待させるものであった。

最後に、本シンポジウムの開催にあたり様々な援助を頂いた、藤井先生、水谷先生、特定領域事務局及び名古屋大学、名古屋工業大学の皆様に深く感謝の意を表す。





## 第 13 回ミニ公開シンポジウム 報告

三枝洋之 (横浜市立大・公募班)

本特定領域研究の第 13 回ミニ公開シンポジウムが、平成 23 年 12 月 17 日 (土) に、横浜市立大学金沢八景キャンパス内カメラホールで開催された。本ミニ公開シンポジウムは、日本分光学会先端レーザー分光部会主催の第 7 回「先端的レーザー分の若手シンポジウム」を共催する形で行われた。

午前の部では、松下道雄先生 (A03 班) の研究室の大平康平博士が、光合成細菌内のたんぱく質の構造が中赤外レーザー照射により誘起される現象について、一分子計測から実証したことを報告した。続いて学習院大学岩田研の野嶋優妃氏が、リポソーム脂質二重膜中に分散させたスチルベンの蛍光測定から反応場としての性質を検討したことを講演した。更に京都大学院生の井上賢一氏が、Pt 表面に吸着した CO 分子の脱離ダイナミクスをヘテロダイン検出和周波発生分光法で観測したことを報告し、その結果について、A02 班田原太平先生との熱い討論がなされた。

午後の部では、最初に田原・竹内研博士研究員 Dr. Wei が、マルチレーザーパルスを用いて化学反応を能動的に制御する画期的手法を開発したこと、その結果 malachite green の電子励起異性化の機構に新展開があったことを英語で講演した。続いて A01 班藤井・酒井院生の田辺亘平氏が、アセトアニリドの水和クラスターのイオン化に伴う水分子の再配向ダイナミクスを、ピコ秒ポンププローブ法により追跡した研究の最新データを報告した。更に分子研西山嘉男博士が、イオン液体中のヨウ化物イオンの反応ダイナミクスを時間分解分光することで、イオン液体の性質を明らかにする手法を示した。また、東京理科大院生の古川博基氏が、2 原子分子の Rydberg 状態をレーザー励起すると、広い領域の遠赤外光の誘導放出が起こることを報告し、その有用性について活発な議論がなされた。最後に A01 班の磯崎輔先生が有機分子の配座異性体構造を分光学的に決定する試みについて解説された。

このシンポジウムでは、若手研究者が自分自身の研究について自分の言葉で講演するため、研究の面白さや問題点等が実感されると好評であった。一方で、このシンポジウムに限らず、若手による質疑が少ないことが今後の問題点として指摘された。

講演終了後、講演者の慰労と参加者の親睦を兼ねて交流会が開催された。特に講演者の方から、異分野の研究者との交流ができたことも大変有意義であったとの感想を頂いた。

シンポジウムには一般、学生合わせて約 60 名の参加 (未登録も含む) があり盛大に開催された (写真)。本特定領域の援助により、遠方からの講演者を招待できたことに深く感謝する。



10:00-10:05 開会の辞

10:05-10:50 “タンパク質主鎖骨格振動の中赤外光吸収が誘起する色素結合サイトの構造変化の一分子観測”, 大友康平 (東京工業大学)

10:50-11:25 “ピコ秒時間分解けい光分光法による化学反応場としての脂質二重膜の評価: リポソーム膜中の粘度の見積もり”, 野嶋優妃 (学習院大学)

11:25-12:05 “CO/Pt(111)の光刺激脱離ダイナミクス”, 井上賢一 (京都大学)  
(昼食)

13:30-14:15 “Probing Ultrafast Reaction in an Active Way: A Multi-pulse Spectroscopic Study”, Zhengrong Wei (理化学研究所)

14:15-14:50 “アセトアニリド-水クラスターの溶媒再配向ダイナミクスの実時間観測”, 田辺亘平 (東京工業大学)

14:50-15:35 “時間分解分光を用いたイオン液体中でのヨウ化物イオンのダイナミクス”, 西山嘉男 (分子科学研究所)  
(休憩)

16:00-16:40 “二原子分子のレーザー誘起遠赤外誘導放射過程の研究”, 古川博基 (東京理科大学)

16:40-17:25 “芳香族分子における配座異性体固有の分光学的特性”, 磯崎輔 (青山学院大学)

17:25-17:30 閉会の辞