



第 3 回全体合宿会議 開催報告

神取 秀樹 (名工大院工・総括班)

本新学術領域研究の第 3 回全体合宿会議が、平成 26 年 6 月 3 日 (火) ~5 日 (木) に、八ヶ岳ロイヤルホテル (山梨県北杜市) で開催された。新学術領域研究「柔らかな分子系」は平成 25 年度に 10 名の計画研究メンバーでスタートしたが、本領域が目指す学術研究の新しい潮流のためには公募研究メンバーの参加が待望されていた。今回の合宿会議は 34 名の公募研究メンバーを含むフルメンバーでの最初の集会であり、112 名の参加者が 105 件のポスターを持ち寄って八ヶ岳の麓に集結した。

会議初日は、最初に田原太平領域代表から、領域が目指す方向や運営方針について説明がなされた。「自由闊達」な本領域をさらに活性化するための期待が新メンバーに向けて発せられた。続いて、A01, A02, A03 の順で研究代表者による自己紹介のショートプレゼンテーションが繰り広げられた。班長が座長を務め、代表者は「研究者としての自分の強み」、「柔らかさをどう考えるか」、「共同研究の可能性」を含む自己紹介を行った。続いて研究代表者以外によるポスタープレゼンテーションが行われたが、座長の藤井正明氏から「うけたプレゼン」にはコアメンバーからビールが振舞われるとのコメントがあり、若手のモチベーションも上がったようだった。夕食後、午後 8 時半からポスター発表が行われ、白熱した討論が深夜まで続いた。

会議二日目の午前には、大戸達彦氏 (阪大)、清水智子氏 (物材機構)、楊井伸浩氏 (九大)、水瀬賢太氏 (分子研)、尾谷優子氏 (東大)、天辰禎晃氏 (秋田大) がそれぞれの研究構想を紹介した。領域運営に関する全体会議では、藤井氏から今後の行事予定、田原氏から

若手育成、私から共同研究とワークショップ、水谷氏からニュースレター、北尾氏からアウトリーチ活動についてのアナウンスがあった。お昼の時間には、昼食を取りながら班会議が三つの研究項目に分かれて行われ、領域を盛り上げるための意見交換を行った。午後は 1 時半から 3 時間ほど自由討論を行い、その後、大洞光司氏 (阪大)、倉重佑輝氏 (分子研)、坂本 章氏 (青山学院大) が研究構想を紹介した。夕食後は前日と同様、ポスター発表を行ったが、空が明るくなるまでディスカッションを続けた参加者もいたようだ。

会議最終日では、川村 出氏 (横浜国大)、林 久美子氏 (東北大)、森本正和氏 (立教大) による研究構想が述べられた後、最後の全体会議において田原代表の司会のもと、領域に期待することについて、主に若手のメンバーから意見が出され、閉会となった。

世話人として当合宿会議を担当するにあたり、私はこの会議を「集団見合い」として位置付け、分野の異なるメンバーが連携や共同研究につながるような交流の場を提供することを考えた。屋外での自由討論もその一環であったが、林に入ると予想外に道がタフで、ミニハイキングの様なイベントになった。しかし清々しい空気の中、多くの参加者が分野を超えて苦労を分かち合い、親しく話せた効果は大きく、ポスターセッションでの盛り上がりにも一役買っていた。八ヶ岳から共同研究のきっかけが芽生えたしたら世話人としてこんな嬉しいことはない。私は共同研究の担当でもあるので、そのあたり「集団見合い」の成果は 11 月の公開シンポジウムなどで見届けたいと考えている。最後に、本会議の開催準備、進行を手伝ってくれた名工大神取研究室のスタッフと学生諸氏に感謝したい。





業績紹介：高速 AFM により明らかにされたキチン分解酵素の双方向高速移動

内橋 貴之 (金沢大・A02 公募研究代表者)

論文題目："Two-way Traffic of Glycoside Hydrolase Family 18 Processive Chitinases on Crystalline Chitin"

著者：*Kiyohiko Igarashi, *Takayuki Uchihashi, Taku Uchiyama, Hayuki Sugimoto, Masahisa Wada, Shohei Sakuda, Kazushi Suzuki, Toshio Ando, Takeshi Watanabe, Masahiro Samejima (* 共同筆頭著者)

雑誌巻号：*Nature Commun.* 5, 3975 (2014).

キチンはエビやカニなどの殻に含まれる物質としてよく知られており、N-アセチルグルコサミンが千個～数万個つながった直鎖状の多糖ポリマーである。健康食品などに含まれるN-アセチルグルコサミンやグルコサミンは、このキチンやキトサンを分解したものであり、その用途は医薬品、化粧品、繊維、食品、医用材料など多岐にわたっている。しかしながら、キチンは不溶性で強固な結晶構造からなるため、分解利用するには高温や強酸で化学処理する必要があり、このため、地球上に豊富に存在する生物資源であるにも関わらず、その利用は限られていた。一方で、バクテリアが産出する酵素であるキチナーゼは、常温常圧の温かく環境で、キチンの β -1,4 結合を加水分解できることから、分解反応機構の理解はバイオマスの有効利用に向けて極めて重要であると考えられている。

これまでキチンの酵素分解反応は、生化学的解析や電子顕微鏡による結晶性キチンの形態観察から、反応が固体／溶液界面で起こること、反応は1回完結型ではなく、酵素自身が基質上を移動しながら連続して(プロセッシブに) 分解することなどが明らかにされているが、キチナーゼの分解速度や連続分解回数などのプロセッピティについて知るための有効な手法がなかった。今回、高速AFMによりキチナーゼが結晶性キチンを加水分解しながら移動する様子を直接観察することに成功し、二種類のキチナーゼの双方向移動やそれぞれの酵素の分解速度などを明らかにした。

深海に生息するサツマハオリムシから調製した結晶性の β キチンを基板に固定し、*Serratia marcescens*由来の酵素(キチナーゼAとB)が加水分解する様子を高速AFMで観察したところ、二種類の酵素は同一キチン上を逆方向に移動している様子が観察された(図a)。これまで、構造解析によりキチナーゼAとBでは、キチ

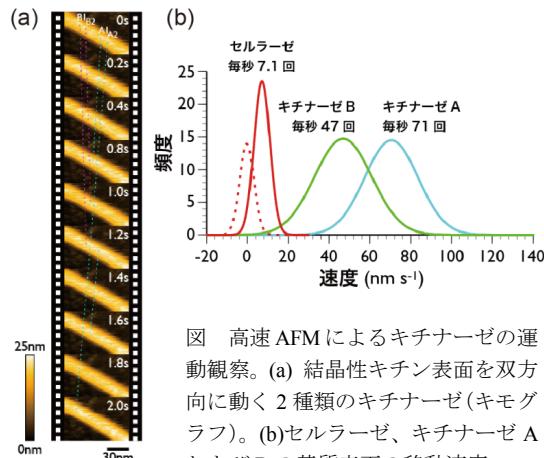


図 高速 AFM によるキチナーゼの運動観察。(a) 結晶性キチン表面を双方に動く 2 種類のキチナーゼ(キモグラフ)。(b)セルラーゼ、キチナーゼ A および B の基質表面の移動速度。

ンを分解する活性ドメインがキチン結合ドメインに対して逆向きに付いていることから、二つの酵素は逆方向に分解するのではないかと推測されてきたが、実際に逆方向に反応している分子の動きを初めて捉えることができた。また、分子の移動速度はキチナーゼAで 71nm/s、キチナーゼBで 47nm/s であった(図b)。キチンを構成しているジアセチルキトビオースの長さが約 1nm であることから、分解速度はキチナーゼAでは 71 回/s、キチナーゼBでは 47 回/s になり、これまでに我々が計測したセルロース分解酵素(セルラーゼ)の分解速度 10 回/s[1]と比較すると、キチナーゼの分解速度はきわめて速いことがわかった。また、酵素がキチンから解離するまでの連続反応回数は、キチナーゼAと B でそれぞれ約 21 回と約 13 回となり、生化学的解析から推定された値(Aで 9.1 回、Bで 3.4 回)よりも 2~4 倍も大きいことがわかった。これらのことから、溶液中の全酵素分子のうち、10% 程度の分子だけが実際にプロセッシブな分解反応を担っていることが示唆された。

本論文は、通常の溶液系をモデルとした生化学的解析をそのまま適用することは難しい固液界面で起こる酵素反応に対して、高速AFMが有効な解析手法であることを示している。今後、さらに種々のキチナーゼや活性サイトを改変した変異体、複数の基質を用いて解析を進め、知見を蓄積していくことで、キチナーゼによる結晶性キチン分解の分子機構の解明につながると期待される。

引用文献

- [1] K. Igarashi et al., *Science* 333, 1279-1282 (2011).



九州大学・関谷 博教授が「平成 26 年度日本分光学会賞」を受賞

迫田 憲治（九大・A02 公募研究分担者）

この度、本新学術研究A02項目の公募班代表者である関谷 博・九州大学教授が、「多重共鳴分光法による分子・分子クラスターの励起状態ダイナミクスの研究」で日本分光学会賞を授与されました。日本分光学会賞は、分光学およびその関連分野に関する優れた研究実績をもつ学会員で、学術の発展に特に顕著な功績のあったものを対象として年2件以内に授与されるものです。学生時代から16年に渡り研究を一緒に行ってきた者として、また、本新学術研究の一員として、関谷教授の受賞に心よりお祝い申し上げたいと思います。以下に、今回の受賞対象となった主たる研究業績をご紹介いたします。

水素結合とプロトン移動は物理、化学、生物の多くの分野できわめて重要な素反応であり、その構造とダイナミクスの研究は分光学の最重要課題の一つです。量子論的現象であるトンネル効果によるプロトン移動には古くから強い興味が持たれていました。1980年代の後半はプロトントンネル効果の研究の黎明期でした。関谷教授は、いち早く超音速ジェット装置と様々なレーザー分光（蛍光分光法、多光子イオン化分光法、赤外イオン・蛍光ディップ法、ホールバーニング分光法）による研究を開始し、現在まで孤立分子と分子クラスターにおける水素結合とプロトン移動の先駆的な研究成果を上げ続けています。

特に有名な業績として、90年代のトロポロンとその誘導体及びトロポロンと希ガス原子、窒素分子、一酸化炭素分子などとの分子間錯体系についての系統的な研究が挙げられます。特にプロトントンネリングの分裂値の正確な決定を行い、トンネル反応の振動モード選択性を発見しました。また、励起状態においてメチル基の内部回転と分子内プロトン移動の二つの大振幅振動が同時に起こる系において、二つの運動が結合する現象を初めて発見しました。

2000年代には、7-アザインドール二量体 (7AI_2) のプロトン移動の機構に関する世界的論争に決着をつける学術的に大変インパクトのある研究を行っておりまます。 7AI_2 は光励起で2つのプロトンが移動する励起状態二重プロトン移動を行う系として強い興味を集め

てきました。ノーベル賞受賞者のZewailらが気相でフェムト秒時間分解光イオン化の実験を行い、2つのプロトンが一個ずつ段階的に移動する機構を主張しました。一方、溶液のフェムト秒分光から中間状態を経由しない協奏的機構が主張され、世界的に激しい論争が起こりました。この論争は10数年の長きに渡り続きましたが、関谷教授は、エネルギーと時間の分解能を最適化させた分光学的に“正しい”時間分解分光を初めて実行する事に成功し、Zewailらの測定の問題を明確に指摘し、気相においても励起状態二重プロトン移動反応が協奏的機構で起こることを明確にしました。

2000年代後半には、 7AI に水・アルコールが溶媒和したクラスターを中心に水素結合ネットワークの研究へ進みました。水素結合ネットワークの研究は生体分子のプロトン移動反応機構の理解の基盤であり、気相分光の枠を越える研究として高く評価されています。溶質分子に水分子が結合し、水素結合ネットワークを形成すると、プロトン移動障壁が著しく低下することが、理論的に示されていましたが、水和クラスターにおいて水素結合ネットワークを介した多重プロトン移動の観測例はありませんでした。関谷教授は、水和した 7AI クラスターの励起状態多重プロトン移動における振動状態選択性やトンネル効果、水ネットワークの異性化など新規な現象を発見し、そのメカニズムの解析に成功しております。

関谷教授がこれまでに公表した研究成果の波及効果は大きく、我が国の分光学の存在感を強く世界に示す業績です。関谷教授の今後の益々のご活躍を期待しております。



授賞式にて（関谷博教授（右）と緑川克美会長）



97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition 出張報告

山口祥一（埼玉大院理工・A02 計画研究分担者）

2014 年 6 月 1 日から 5 日まで、カナダ・バンクーバーのバンクーバー・コンベンション・センターで開催された 97th Canadian Chemistry Conference and Exhibition に出席しました。この期間中には、柔らかな分子系の第三回全体合宿会議が開かれていましたが、関係者のご好意で国際学会の招待講演を優先させていただきました。それにお応えするために、この学会の様子と内容を報告いたします。

Canadian Chemistry Conference and Exhibition は、いわばカナダ化学会の年会です。従って、化学の全分野をカバーしています。筆者の周辺の物理化学の日本人研究者は全く見かけませんでしたが、錯体化学や超分子化学の著名な日本人研究者が複数参加されているのを拝見しました。会議の形式は、日本化学会年会とは異なり、米国化学会の ACS Meeting に類似して、一般講演はほとんどなく、多数の選ばれたトピックについての“シンポジウム”から全体が構成されていました。どのシンポジウムでも、招待講演は 40 分、その他は 20 分でした。

筆者は、表面科学の分野（なぜか物理化学分野から分離されていました）の "New Developments in Surface Spectroscopy and Microscopy" と題するシンポジウムに招待していただきました。このシンポジウムのオーガナイザーは、University of Victoria の Dennis Hore 准教授と、University of British Columbia の Keng Chou 准教授でした。彼らは、非線形分光による表面・界面科学の気鋭の若手研究者です。この分野では、新しい方法論の開発が新しい発見にとって必須であり、そのような観点からのシンポジウムとなりました。参加者は、カナダと米国からがほとんどで、その他は日本（筆者）、スイス、フランス、台湾、中国から 1 名ずつでした。

筆者は、理化学研究所・田原分子分光研究室在籍時代の研究から、和周波発生（SFG）分光における電気四極子遷移の寄与について講演しました。SFG の界面選択性は、電気双極子近似の下にあります。電気四極子遷移の寄与がどのような場合にどの程度あるのかということは、SFG の根本に関わる重要な問題です。筆者は、(1) 液体表面の SFG の非共鳴バックグラウンドにおいては電気四極子遷移の寄与が支配的になること、

(2) 対称心のない極性分子の共鳴 SFG では電気双極子遷移の寄与が支配的で界面選択性が保たれていること、(3) 対称心のあるベンゼンの液体表面の CH 伸縮振動共鳴 SFG では電気四極子遷移の寄与が支配的であるものの適切な偏光配置によって表面とバルクの寄与を分離できること、を詳しく解説しました。質疑応答では、磁気双極子遷移の寄与が無視できることも説明しました。休憩時には「四極子が初めて分かつて勉強になった」というお褒めの言葉を数名からいただきました。

このシンポジウムの主な講演は以下の通りでした。S. Roke (Institute of Bio-engineering, Switzerland) は、微粒子の SFG の散乱分光と水の水素結合構造について報告していました。A. Benderskii (Univ. of Southern California) は、水の表面の自由 OH 伸縮と HOH 変角の振動 SFG スペクトルについて議論していました。J. M. Gibbs-Davis (Univ. of Alberta) は、シリカ／水界面の水素結合構造に対するイオンの効果についての研究を紹介していました。E. Yan (Yale Univ.) は、キラル敏感振動 SFG を利用した界面のタンパク質の分子配向決定について講演していました。J. Conboy (Univ. of Utah) は、第二高調波発生 (SHG) の（自己および相互）相關分光を開発し、界面分子の吸着脱離の遅いダイナミクスを研究していました。C. Tian (Fudan Univ., China) は、良く知られている液滴の負帯電の謎の解明を目指して、位相敏感 SFG をヘキサン単分子膜／水界面に適用していました。E. Borguet (Temple Univ.) は、シリカ／水界面の超高速振動ダイナミクスの研究を紹介していました。P. Koelsch (Univ. of Washington) は、SFG によるアミロイドフィブリルの構造の研究について報告していました。Z. Chen (Univ. of Michigan) は、線形・二次非線形分光による界面固定タンパク質の構造の研究を紹介していました。P. Hayes (Univ. de Montréal) は、シリカ／水界面におけるアルキルアンモニウム界面活性剤の吸着と自己組織化を SFG によって研究していました。

今回の出張は実り多いものとなりました。カナダ出張をお許し頂いた関係者の皆様に重ね重ね御礼申し上げます。



Polymer Chemistry 6th 国際シンポジウム（上海）参加報告

中西 尚志 （物材機構・A03 計画研究代表者）

八ヶ岳で行われた第 3 回全体会議を二日目班会議までで中止させていただき、平成 26 年 6 月 5 日から 7 日まで中国・上海で開催された、The 6th International Symposium on Polymer Chemistry (PC 2014)に参加し、招待講演を行いました。貴重な研究交流・意見交換の場である全体会議を全うできなかった償いも込めて、この場をお借りしまして参加した会議で得られた貴重な体験を寄稿させていただきます。

本シンポジウムは、中国科学院（応用化学研究所ほか）が主催で 2004 年より隔年開催、米・欧・日・アジアからの参加者を含む約 200 人規模の高分子化学分野の国際会議です。日本側では、早稲田大学・先進理工学部・研究科の西出宏之教授が世話を務められており、西出先生からの推薦で招待講演を引き受けさせて頂きました。

会議初日の午後からの参加となつたが、その日の夕方に開催されたポスター発表で、いきなり中国流を見せつけられました。左下の写真にあるようになんと屋外でのポスターセッションでした。天候に大きく左右されると危惧してしまいますが、最近の中国の学会では良く採用される方法らしいです。企業スポンサーからのポスター賞（賞金付き）を目指したポスター講演は白熱しており、研究内容も非常にレベルの高い物が多く見られました。

私個人の招待講演は最終日の午後のプログラムだったため、聴講者数を心配していたのですが、会場をほぼ埋めるぐらいの盛況でした。講演は、常温有機液体の新化学に纏わる内容で、八ヶ岳全体会議にて紹介



した「分子の自己組織化のタイミングと構造・機能を制御できる新しい自己組織化技法」を紹介しました。講演したセッションが、主には両親媒性高分子の自己組織化挙動に関して議論する場となっており、私の講演内容に関しても質問時、コーヒー休憩時に有意義なディスカッションを行うことができました。

右下の写真は、会期二日目の夜に開催された懇親会での一枚です。元々知り合いだった一番右端の Prof. Xi Zhang (Tsinghua University) のテーブルへ挨拶に出向き、同席されていた Prof. Benzhong Tang (Kong University of Science and Technology、写真一番左) と Prof. Yongfang Li (中国科学院・化学研究所、写真右から二番目) と一緒に撮影させていただきました。Prof. Tang は、京都大学・高分子研究室で学位を取得された経緯があり、また Prof. Li も岡崎の分子科学研究所（井口洋夫研：国内の分子エレクトロニクス研究の先駆者）に客員研究員として滞在経験があるなど、日本の化学・高分子分野の先生の話題で盛り上がりました。

高分子を用いた自己組織化では、近年特に複数のセグメントを持つブロック共重合体の化学の発展が目覚ましい。PC 2014においても、それら高分子の相分離自己組織化挙動の理解と応用面に関して、数多くかつ深みのあるディスカッションがなされており、本領域の柔らかな分子系のサイエンスにも繋がる本質への追究が大変刺激になりました。

最後に、全体合宿会議の中座を快諾頂きました田原代表、神取 A03 班班長には、深く感謝致します。





国際学会参加報告：97th Canadian Chemistry Conference, Vancouver

村橋 哲郎 (分子研・A03 計画研究代表者)

2014年6月1日～5日に開催された第97回カナダ化学会(Chemical Institute of Canada)年会(開催地:バンクーバー)に参加し、招待講演をおこなったので報告する。今回のカナダ化学会年会では、日本一カナダ間の錯体化学交流を目的に、北川宏教授(京大理)、藤田誠教授(東大工)、Prof. G. Shimizu (U. Calgary)のオーガナイズにより Supramolecular Coordination Chemistry セッションが置かれ、日本から13件、カナダから16件の講演があった。また、カナダ化学会年会に先立ち、5月31日～6月1日の2日間の日程で、Whistler Japan-Canada Supramolecular Symposium がバンクーバーの北に位置するウィスラーで開催され、日本から4件、カナダから2件の講演があった。日本とカナダ間の錯体化学分野の相互交流は年々深まっており、今回が3回目のジョイントシンポジウムの開催である。

ウィスラーは、スキーヤーの聖地のひとつといわれており、バンクーバー冬季五輪(2010年)の山岳競技(スキー競技等)が開催された地である。6月はじめともなるとスキーシーズンは過ぎているが、それでもバカンスを目的に多くの観光客が訪れていた。冠雪した美しい山々に囲まれた中で、シンポジウムは始まった。計6件の講演はどれも最新の成果を入れた力強い内容であった。塩谷光彦教授(東大理工)による crystal-to-crystal 変換に基づく結晶空孔内の分子吸着挙動、G. Shimizu 教授による CO₂貯蔵能を持つ MOF 材料などが特に興味深かった。会の合間にエクスカーションがおこなわれ、ゴンドラを使って冠雪している山頂近くまで行き、ウィスラーの美しい景色を堪能した。

続いて、バンクーバー市内に移動してカナダ化学会年会に参加した。ここでも、日本、カナダ両国から出色的の講演が続いた。セッション1日目には、藤田誠教授(東大工)と北川進教授(京大工)が最初と最後の講演にスケジュールされ、今回のハイライトとなった。藤田教授は昨年に *Nature* 誌に発表した Crystal Sponge 法について最新の成果を示した。多くの注目を集めているこの新手法はまさにX線構造解析に革新をもたらすものである。北川進教授は、MOF 研究の現状を総括するとともに、北川教授が本年に *Science*

誌に発表した CO と N₂のガス分離を可能にする MOF 開発について示した。「soft」、「collective」、「flexible」をキーワードに、機能化された MOF 材料の大いなる可能性が示された。筆者は、セッション初日の3番目に講演をおこない、これまでの研究経緯とともに、本新学術領域で進めているπ—共役系不飽和炭化水素と金属クラスターの分子界面の動的挙動を中心に発表した。講演の質疑応答も複数あり、さらに講演後に参加者とディスカッションができたことは貴重であった。

セッションでは、多孔性結晶材料、発光性錯体、スピニ機能錯体やエネルギー変換触媒など、豊富なテーマについて最新の成果の発表が相次いだ。Steve Loeb 教授(U. Windsor)によるロタキサン構造を持つ MOF 材料の開発、石谷治教授(東工大理工)による光触媒開発、山下正廣教授(東北大理工)のスピニ材料研究、田中健太郎教授(名大理)による超分子錯体組織化など興味深い講演が連続し、北川宏教授(京大理)のナノ粒子合金と MOF 材料の機能化についての講演を最後に閉会した。会全体としては、日本のトップクラスの研究者が多く参加したこともあり、日本の錯体化学分野の力強さを示すものとなつた。

日本一カナダ間の交流はコンファレンスルームだけにとどまらず、ディナーやホテルに戻った後も深夜まで続き、互いの研究内容などについてディスカッションをおこなつた。オーガナイザーの3教授の素晴らしいアレンジのもと、最新の超分子錯体化学を学び、新たな発想を得ることができた会議であった。



ウィスラーの美しい風景



左：講演で質疑応答する筆者。右：Speakers Dinner での一コマ。