



第 6 回全体合宿会議 開催報告

北尾 彰朗 (東工大生命理工・総括班)

平成 29 年 12 月 12 日(火)~14 日(木)、本新学術領域研究の第 6 回全体合宿会議を、沖縄県読谷村で開催した。会議には、109 名が参加し、25 件の口頭発表、95 件のポスター発表が行われた。この全体合宿会議は、研究代表者・研究分担者・研究員・大学院生・班友らの関係者全員が一堂に会して毎年一回開催している。都市部から離れた場所で研究の発表と討論に集中するという、本領域の特徴があらわれた最も重要なイベントのひとつである。これまで多くの共同研究がこの合宿会議を端緒として展開してきた。

平成 27 年 4 月に公募研究が領域に加わって、大きな研究グループが組織されてからおよそ 3 年 9 カ月、公募研究が 2 巡目に入ってからも 1 年 9 カ月が経過した。本領域の終了までも 4 カ月を切った最後の全体合宿会議ということもあり、個々の研究には大きな進展がみられ、また合宿期間を通して白熱した議論が交わされた。

25 件の口頭発表の内、17 件は公募研究代表者・班友による発表であった。発表のほとんどにおいて共同研究が研究の発展に大きな役割を果たしていることが見て取れた。残り 8 件の口頭発表は、本領域の真骨頂

が発揮された共同研究発表であった。今回の発表は実際に研究を行っている若手研究者が主に行った。発表には本領域の若手研究者の目覚ましい成長ぶりがはっきりと表れていた。またポスターセッションではいつも通り熱い議論が飛び交った。会議二日目の朝のセッションでは、本領域の公募研究代表者で本年 7 月に惜しくも逝去された小倉尚志さん(兵庫県立大学 生命物理学研究科教授)を偲んで、親しい関係者が思い出を語り、全員で哀悼の意を表した。

今回の全体合宿会議の終了とともに本領域もラストスパートの体制に入った。参加者は、領域の総仕上げに向けた決意をお互いに確認して帰路についた。この領域で生み出された理論と実験を密接につなぐネットワークは、本領域終了後もそれぞれの研究者にとっての重要な財産になるであろう。

なお、今回の沖縄合宿会議は 5 大学附置研アライアンス「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス、物質・デバイス領域共同研究拠点」共催として、旅費等の援助をいただいた。また、沖縄県コンベンションビューローの「コンベンション貸切バス等運行支援事業」より空港送迎バス借上げに対してのご支援をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。





業績紹介：DNA 光修復酵素による（6-4）光産物の修復メカニズム

Hisham M. Dokainish (東工大生命理工・研究員)
山田 大智 (名工大院工・A03 計画研究連携研究者)
岩田 達也 (東邦大薬・A03 計画研究連携研究者)
神取 秀樹 (名工大院工・A03 計画研究代表者)
北尾 彰朗 (東工大生命理工・A01 計画研究代表者)

論文題目："Electron Fate and Mutational Robustness in the Mechanism of (6-4)Photolyase-Mediated DNA Repair"
著者 : Hisham M. Dokainish, Daichi Yamada, Tatsuya Iwata, Hideki Kandori, & Akio Kitao
雑誌巻号 : ACS. Catal. 7, 4835 (2017).

本論文は、昨年発表した論文[1]に引き続く A01 北尾グループと A03 神取グループの DNA 光修復酵素に関する共同研究の成果発表の第 2 弾である。

(6-4)光回復酵素の修復メカニズムは、長年の研究にも関わらず、これまでいくつかの重要な点が整合的に明らかになっていなかった。2016 年に北尾グループが ACS Catalysis 誌に発表した論文では、MD 計算と QM/MM 計算を用いて、(6-4)光回復酵素の触媒部位にある 2 つのヒスチジン残基のプロトネーションを実験と矛盾のない形で推定することができた[2]。本論文では、これまで実験と理論計算が大きく矛盾しているように見えた(6-4)光回復酵素の触媒反応メカニズムに関して、神取グループが行った高精度な FTIR スペクトルと一致する反応経路を北尾グループが行った QM/MM などの計算を駆使して見出すことができた。

この論文で、これ以前の QM/MM 計算の大きな問題点は、実際には反応に寄与する触媒部位周辺の補酵素やアミノ酸残基を十分考慮していなかった点にあったことを明らかにすることができた。研究の過程で様々な大きさの QM 領域を試行した結果、最終的には千原子弱の大きな QM 領域を設定した QM/MM 計算を行うことで、これまで実験結果と理論計算の間で矛盾していた最初の電子の行先の問題を解決し、全体の反応メカニズムを解明することができた。

触媒部位にある 2 つのヒスチジン残基のうちの 1 つをアラニンに置換した場合、どちらの変異体も修復能を持つことを、神取グループは既に見出していた[3]。しかし、特に触媒部位により近いヒスチジン残基を置換したときになぜこれが可能なのかは謎であった。本論文では、残されたヒスチジン残基が置換された残

基の機能を補うメカニズムについても明らかにした。

今回の研究は、実験データと計算データを詳細に突き合わせて共同研究を進めることで初めて可能になったものであり、「柔らかな分子系」ならではの研究成果であると言える。

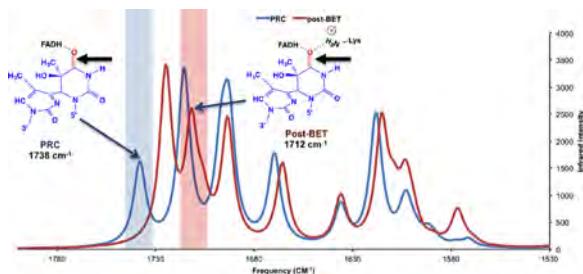


図 1 計算した IR スペクトル。スペクトルのシフトが実験結果とよく一致している。

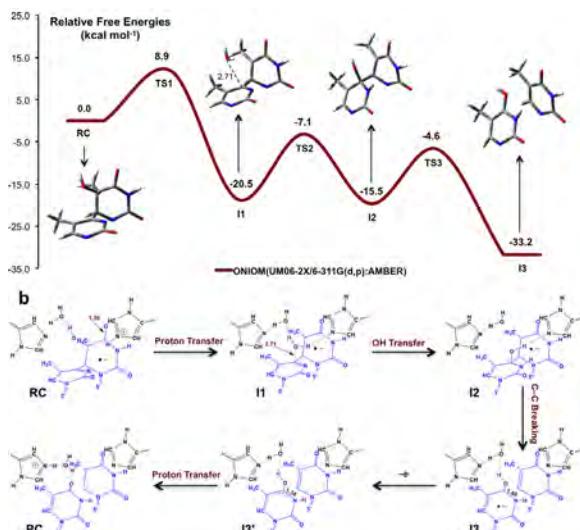


図 2 (6-4)光産物の修復メカニズム

引用文献

- [1] D.Yamada et al., *Biochemistry* 55, 4173 (2016).
- [2] H.M. Dokainish & A. Kitao, *ACS Catal.* 6, 5500 (2016).
- [3] D.Yamada et al., *Biophys Physicobiol.* 12, 139 (2015).



業績紹介：リン脂質 DPPC の Langmuir および Langmuir-Blodgett

単分子膜のヘテロダイン振動和周波発生分光

石橋 孝章（筑波大・A02 公募研究代表者）

論文題目：“Molecular conformation of DPPC phospholipid Langmuir and Langmuir-Blodgett monolayers studied by heterodyne-detected vibrational sum frequency generation spectroscopy”

著者：Naoki Takeshita, Masanari Okuno, and Taka-aki Ishibashi

雑誌巻号：*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 2060-2066 (2017).

脂質分子が気液界面に形成するLangmuir膜(L膜)や、L膜を固体基板に累積したLangmuir-Blodgett膜(LB膜)は、生体膜の機能や構造のモデル系として様々な手法で研究されている。L膜は、分子占有面積 A が減少するにしたがい圧力(表面圧 π)が上昇し、特定の値で分子構造や配向を変化させる相転移挙動を示す。本研究ではヘテロダイン検出振動SFG分光法(HD VSFG)を用いて、リン脂質 dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) の純水上のL膜および溶融シリカ基板上のLB单分子膜表面圧に依存するDPPC分子のアルキル鎖の構造変化を検討した。

様々な表面圧のDPPCのL膜を純水表面に調製した。また、L膜を溶融シリカ基板上に1層累積し、表面圧の対応するLB单分子膜を作製した。HD VSFG測定は、CH伸縮領域について行った。得られた $\chi^{(2)}$ スペクトルは試料表面の分子数面密度で規格化した。

π - A 等温線の異なる領域に対応して、異なるスペクトルが得られた。(図a) 2879、2937、2960 cm^{-1} の3つの主要な振動バンドは、それぞれメチル基の CH_3 対称伸縮振動、フェルミ共鳴、逆対称伸縮振動に帰属できる。これらのバンドの振幅は、表面圧の上昇とともに増大した。このことは、LE相(< 8 mN/m)からLC相(12~60 mN/m)への転移に伴って、メチル基の配向性が向上していることを示している。一方、メチレン基の CH_2 対称伸縮振動およびフェルミ共鳴に帰属される2853、2927 cm^{-1} の2つのバンドの振幅は、表面圧が上昇するにしたがい減少した。これは、LE相からLC相への転移に伴いアルキル鎖に含まれるゴーシュ形が減少し、全トランス形に近づいていることを示唆している。また、LB膜の $\text{Im}[\chi^{(2)}$]スペクトルも累積したL膜の表面圧に依存して変化し、その変化の傾向はL膜とおおよそ一致し

ていたが、詳しく検討すると以下のような無視できない違いがあった。

L膜とLB膜の分子構造および配向性をより定量的に比較するため、 CH_2 対称伸縮のバンド振幅(図b)と CH_3 対称伸縮に対する CH_3 対称伸縮のバンド振幅比(図c)の表面圧依存性を検討した。後者の振幅比はアルキル鎖末端メチルの配向角の目安となる。 CH_2 対称伸縮のバンド振幅は、LC相においてはほぼ等しく、LE相においてはL膜の方がより大きな値を与えることがわかった。このことは、LE相の膜が基板上に累積されるとき、アルキル鎖に含まれるゴーシュ形が減少することを示している。一方、 CH_3 伸縮のバンド振幅比からは、L膜を基板に移し取りLB膜を作製する際に、メチル基の基板法線から測った配向角が減少する傾向があることがわかった。以上の解析から、水上とシリカ基板上で膜のパッキングに適した分子占有面積が異なり、膜が基板に累積されることによって配向性が変化することを示している。

今回明らかとなった膜と基板の相互作用による配向性と分子構造の変化は、LB膜をモデル系として用いる際の重要な知見となると思われる。

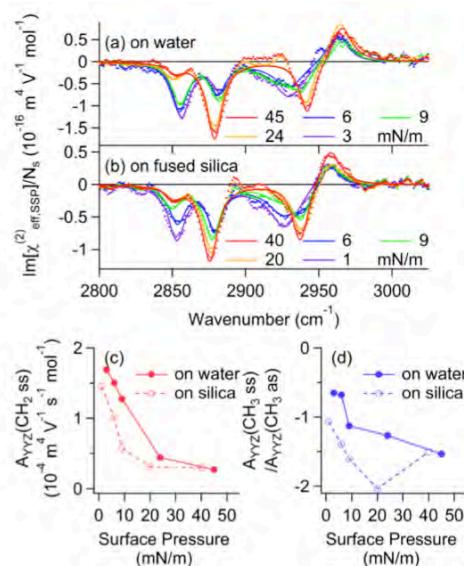


図. リン脂質 DPPC の L 膜(a)と LB 膜(b)の $\text{Im}[\chi^{(2)}$] スペクトル。(可視プローブ 630 nm, SSP 偏光) CH_2 対称伸縮振動バンド振幅(c)と CH_3 対称伸縮バンドと CH_3 逆対称伸縮振動バンドの振幅比(d)の表面圧依存性



業績紹介：ビナフチル誘導体水上単分子膜からの

キラル振動和周波発生における対称ラマンテンソルの寄与

奥野 将成（筑波大・A02 公募研究連携研究者）
石橋 孝章（筑波大・A02 公募研究代表者）

論文題目："Symmetric Raman Tensor Contributes to Chiral Vibrational Sum Frequency Generation from Binaphthyl Amphiphile Monolayers on Water – Study of Electronic Resonance Amplitude and Phase Profiles"

著者 : Masanari Okuno, Daisuke Ishikawa, Waka Nakanishi, Katsuhiko Ariga, and Taka-aki Ishibashi

雑誌巻号 : *J. Phys. Chem. C*, **121**, 11241-11250 (2017).

本論文では、ビナフチル誘導体の水上単分子膜にヘテロダイイン検出キラル振動と周波発生 (HD-キラル VSFG) 分光法を適応し、単分子膜のキラリティーが検出・区別可能であること、キラルVSFG信号において反対称ラマンテンソルでなく対称ラマンテンソルの寄与が支配的であることを報告した。

キラルVSFG分光法はキラリティーを高感度に検出可能な手法として開発され、特に近年、界面におけるタンパク質の二次構造を調べる新たな手法として注目を集めている。キラリティーを持つバルク相・界面相はともにキラルVSFG活性となるが、界面相からのキラルVSFG信号発生における電子共鳴効果のメカニズムの研究は今まで存在しなかった。本論文では、我々が開発したHD-キラルVSFG分光法[1]を用い、バルク相・界面相のモデルとしてBINOLの溶液とビナフチル骨格を発色団として持つ両親媒性のビナフチル誘導体[2]の水上単分子膜を測定し、それぞれからの信号発生における電子共鳴効果のメカニズムを検討した。

図1に電子共鳴効果を用いたHD-振動電子二重共鳴キラルSFG分光法により、キラリティーを持ったビナフチル誘導体の水上単分子膜から得られた虚部スペクトルを示す。R体とS体からなる水上単分子膜から得られた信号について、符号が明瞭に反転していることがわかる。これは、ヘテロダイイン検出を用いることによって、単分子膜からのキラリティーを検出・区別できることを示している。重要なことは、水上単分子膜のキラリティーを、他のキラル敏感な手法では不可能な" *in situ*" (その場) 測定していることであり、HD-

キラルVSFG分光の適応範囲の大きさを示している。

さらに、BINOL溶液とビナフチル誘導体単分子膜からのキラルVSFG信号について、SFG過程における可視光の波長を変化させ、1350 cm⁻¹付近のバンドの強度と位相の電子励起プロファイルを作成した。溶液と単分子膜からの信号の強度・位相の励起プロファイルはともに大きく異なっており、これら二つの系で電子共鳴効果のメカニズムが異なることがわかった。ここでは詳細は述べないが、モデル計算により得た対称および反対称ラマンテンソルの強度・位相の励起プロファイルと比較することで、バルク相では反対称ラマンテンソルが、単分子膜では対称ラマンテンソルがキラルVSFG信号発生に主に寄与していることがわかった。

対称ラマンテンソルが界面相からのキラルVSFG信号に寄与することを実験的に示したのは本論文が初めてであり、未解明な点が多いキラルVSFGにおいて、信号発生のメカニズムの一端を解明したといえる。

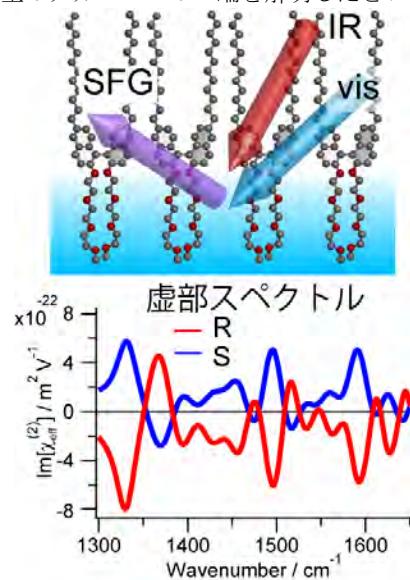


図1. ビナフチル誘導体水上単分子膜（上図）の *in situ* 測定により得た HD-キラル VSFG スペクトルの虚部（下図）。

引用文献

- [1] M. Okuno and T. Ishibashi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2874-2878 (2014).
[2] D. Ishikawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8988-8991 (2015).



業績紹介：ヘテロダイン検出全内部反射振動和周波発生分光の開発と フッ化カルシウム/水溶液界面への応用

石橋 孝章（筑波大・A02 公募研究代表者）

論文題目：“Development of Heterodyne-Detected Total Internal Reflection Vibrational Sum Frequency Generation Spectroscopy and Its Application to CaF_2 /Liquid Interfaces”

著者：Naoki Takeshita, Masanari Okuno, and Taka-aki Ishibashi

雑誌巻号：*J. Phys. Chem. C*, **121**, 25206–25214 (2017).

全内部反射振動SFG (TIR VSFG) 分光法は、固体／液体界面の分子構造を研究の強力な手法である。二次の非線形光学過程に基づくVSFG分光法は、反転対称性の破れた場所からのみ信号光が発生するという界面選択性を持つ。これに加え、プローブ入射光を臨界角に近い角度で入射するTIR配置を取れば信号光強度の増大が生じ、固液界面の振動スペクトルをより高感度に測定することができる。TIR VSFG分光は、プリズムを基板として作製した脂質膜と水の埋もれた界面などの固液界面の研究に応用されてきたが、信号電場の位相情報が測定できるヘテロダイン検出(HD)と組み合わせは、これまで達成されていなかった。我々は、はじめて高感度なマルチプレックス方式のヘテロダイン検出VSFG (HD-TIR VSFG) 分光装置を開発した。開発した装置を利用し、固液界面の振動スペクトルを複素スペクトル ($\chi^{(2)}$ スペクトル) として高感度に測定し、従来のホモダイン検出では得ることが困難であった分子の極性配向についての情報を取得することに成功した。

開発した装置では、可視・赤外プローブ光および局部発振器(LO)を試料面である CaF_2 製半円筒プリズム($\phi 20$)の底面に入射し、発生したSFG信号光とLOとの干渉信号を分光しCCD検出器で検出した。全内部反射配置では、信号光およびLOの電場にかかるフレネル係数の振幅が増大し、信号光の検出感度が向上する。しかし同時に、全内部反射配置においてフレネル係数は複素数となる。HD-TIR VSFG分光で得られる信号の位相には、試料の $\chi^{(2)}$ の位相に加え、このフレネル係数の位相が含まれる。本研究では、実験条件に基づいて計算したフレネル係数の位相の寄与を、得られた信号から取り除いた。また、HD-TIR VSFG信号の位相の基準として、プリズム底面の一部に蒸着した銀の信号を利用した。試料の信号を銀の

信号で規格化したのち、銀の持つ $\chi^{(2)}$ の位相の寄与を取り除くことで、界面の分子層の $\chi^{(2)}$ スペクトルを得た。銀の $\chi^{(2)}$ の位相は周波数依存性を無視し、 CaF_2 ／空気界面の信号の位相を 0° と仮定してこれを基準として決定した。

CaF_2 プリズムと陰イオン性界面活性剤 SDS ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$) 水溶液の界面についての HD-TIR VSFG スペクトルの測定結果を図に示す。3250 cm^{-1} 付近の水の OH 伸縮振動バンドと 2800~3000 cm^{-1} の SDS のアルキル鎖の CH 伸縮振動バンドの符号から、SDS の濃度に応じて水と SDS の配向がどのように変化するかの情報が得られる。測定されたスペクトルは、陰イオン性界面活性剤である SDS の吸着が進むに従って、水分子が水素原子を水相側に向けた配向から基板側に向けた配向に反転しているのに対して、アルキル鎖のメチル基は水素原子を水相に向けたものが平均としては過剰なままであることを示している。

今後、HD-TIR VSFG 分光法により、固液界面や埋もれた界面におけるより複雑な系の分子構造についても詳細な知見が得られると期待できる。

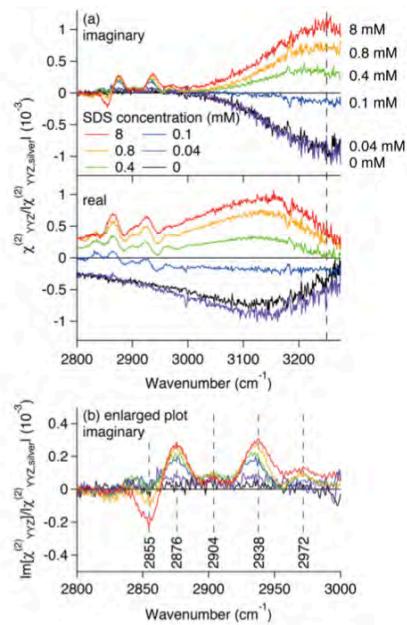


図 CaF_2/SDS 水溶液界面の HD-TIR VSFG スペクトル (可視プローブ波長 760 nm、SSP 偏光)

業績紹介：単結晶氷 I_h 表面の振動スペクトル

野嶋 優妃 (埼玉大・助教)
鈴木 雄大 (埼玉大・博士前期課程修了)
高橋 実里 (埼玉大・博士前期課程在学)
山口 祥一 (埼玉大・A02 計画研究分担者)

論文題目："Proton Order toward the Surface of Ice I_h Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy"

著者：Yuki Nojima, Yudai Suzuki, Misato Takahashi, Shoichi Yamaguchi

雑誌巻号：*J. Phys. Chem. Lett.* **8**, 5031 (2017).

氷には現在 17 の結晶多形が知られており、発見された順番に I, II, III, IV, … の番号が付されている。身近に存在する氷は大気圧下で最安定な六方晶の I_h（ワンエッチまたはイチエッチと読む。添字 h は hexagonal から。）である。氷 I_h のバルクの結晶構造は各種回折実験によって完全に解明されている。酸素原子は六方晶の格子点に配置され、水素原子は 2 つの酸素原子の間に 1 つずつ、H₂O が形成されるという制約の範囲内でランダムに配置される。（この制約は ice rule と呼ばれている。）そのため水分子の配向には長距離秩序が存在せず、これはプロトン無秩序性と呼ばれている。果たして氷 I_h の表面もバルク同様にプロトン無秩序の状態にあるのか、あるいは表面では何らかの秩序が実現しているのか、まだ明らかになっていない。秩序化の過程では、ice rule から逸脱した結晶欠陥を一時的に

でも生成する必要があるが、表面は欠陥を生じやすい環境であるから、バルクにはない局所的なプロトン秩序を表面に期待することが可能であると我々は考えている。

今回我々は、分子の配向に敏感なヘテロダイン検出と周波発生 (HD-SFG) 分光法を単結晶氷 I_h の表面に適用し、OH 伸縮領域の振動スペクトルを測定した [1]。同様の測定はオランダのグループからも報告されたが [2]、彼我の結果は位相が $\pi/2$ 異なり、全く相容れないものとなった（図 1 参照）。我々の結果は、水分子が水素を空気側に向けた“上向き”の配向を優勢とするプロトン秩序が表面に存在することを示唆している。彼らの結果は、（彼らはそう解釈していないが）バルクにプロトン秩序が存在することを意味している。今後、我々は同位体希釈氷の測定などによってスペクトルの信頼性を向上させ、氷表面の構造とダイナミクスの研究をさらに前進させる予定である。

【参考文献】

[1] Nojima, Y.; Suzuki, Y.; Takahashi, M.; Yamaguchi, S., Proton Order toward the Surface of Ice I_h Revealed by Heterodyne-Detected Sum Frequency Generation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 5031-5034.

[2] Smit, W. J.; Tang, F.; Nagata, Y.; Sánchez, M. A.; Hassegawa, T.; Backus, E. H. G.; Bonn, M.; Bakker, H. J., Observation and Identification of a New OH Stretch Vibrational Band at the Surface of Ice. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 3656-3660.

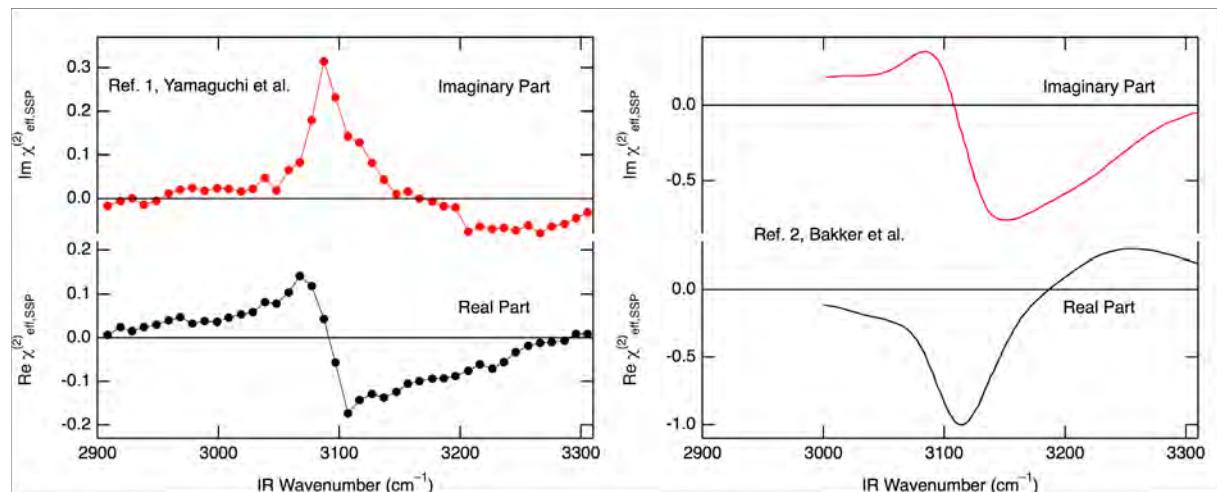


図 1. 単結晶氷 I_h の基底面の HD-SFG スペクトル。左は今回の我々のデータ (130 K), 右はオランダのグループのデータ (150 K)。我々のデータに虚数単位 i をかける (複素平面上で反時計回りに $\pi/2$ だけ回転する) と、彼らのデータにほぼ一致する。



業績紹介：ロドプシンの機能変換が示す柔らかさ

須藤 雄気（岡山大・A02 計画研究研究分担者）

神取 秀樹（名工大・A03 計画研究研究代表者）

井上 圭一（名工大・A03 計画研究連携研究者）

論文題目："Conversion of microbial rhodopsins: insights into functionally essential elements and rational protein engineering"

著者：Akimasa Kaneko, Keiichi Inoue, Keiichi Kojima, Hideki Kandori, Yuki Sudo*

雑誌巻号：*Biophys. Rev.* **9**, 861-876 (2017).

細菌や古細菌、真核藻類などの微生物が持つ光受容膜タンパク質である微生物型ロドプシンは、発色団に all-trans 型のレチナールを持ち、それが光によって 13-cis 型へと異性化することで、様々な生理機能が発現する。微生物型ロドプシンの主な機能には光駆動型イオンポンプや光開閉式イオンチャネル、走光性センサー、遺伝子発現制御、光依存的な酵素反応制御などがあり、他の光受容タンパク質にはない大きな多様性を示す。一方でその大部分が中央にレチナールが結合した共通の 7 回膜貫通構造を持つことから、これらの機能の違いはアミノ酸側鎖や内部結合水、結合イオン種などのわずかな差異によってもたらされていると考えられる。

このことは機能を分けるのに重要なアミノ酸を置換すれば、それぞれのロドプシンに本来のものと異なる機能を持たせることができることを示唆している。そこでこれまでに様々なロドプシンについて、アミノ酸置換による「機能転換」研究が行われ、機能決定に重要な要素となる残基の同定が試みられてきた。これは正にタンパク質の機能と構造の柔らかさの本質に迫るものであり、本領域でもそれに関連した研究が数多く

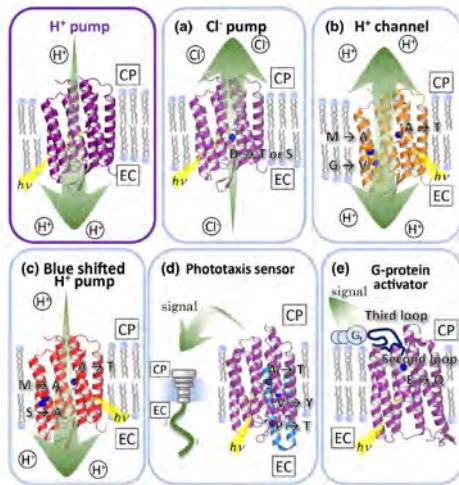


図 1. プロトンポンプ型ロドプシンを中心とした様々なロドプシンへの機能転換

行われ、本総説は正にその総決算となるものである。

ロドプシンの機能転換研究の端緒となったのは 1995 年のバクテリオロドプシンの Cl⁻ポンプへの機能転換研究であり、わずか一残基の変異でそれが達成された（図 1）[1]。この事は巨大なタンパク質の中でたった一つの残基が輸送するイオンの決定に重要な役割を持つことを意味しており、また H⁺と Cl⁻ポンプという全く異なる機能を示すロドプシンの間に共通の動作メカニズムがあることを示唆している。

その後数多くのロドプシンについて機能転換が試みられ、イオンポンプ以外にもセンサー、チャネルなど様々なタイプについても研究が行われ[2, 3]、また機能ではなく吸収波長についても、短波長吸収型と長波長吸収型の分子を比較することで、その制御が可能となってきた[4]。一方で多くの研究で自然界での進化に逆行する方向では機能転換が容易であるのに対し、進化に沿った方向は極めて困難であることが明らかとされおり、ここから自然界において祖先型の分子の機能に重要な構造のエッセンスの一部が子孫の分子でも保存されることが示唆されている（図 2）[5]

今後はさらなる機能転換研究を通じて微生物型ロドプシンの構造と機能のつながりについて、より詳細な理解が進むことが予想される一方で、それを基盤にした、オプトジェネティクスなどの応用に向けた、より理想的な新奇分子ツールの開発が期待される。

- [1] Sasaki, J., et al. *Science* (1995), **269**, 73.
- [2] Sudo, Y.; Spudich, J. L. *PNAS* (2006), **103**, 16129.
- [3] Inoue, K., et al. *J. Am. Chem. Soc.* (2015), **137**, 3291.
- [4] Kato, H. E., et al. *Nat. Commun.* (2015), **6**, 7177.
- [5] Inoue, K., et al. *J. Biol. Chem.* (2016), **291**, 9883.

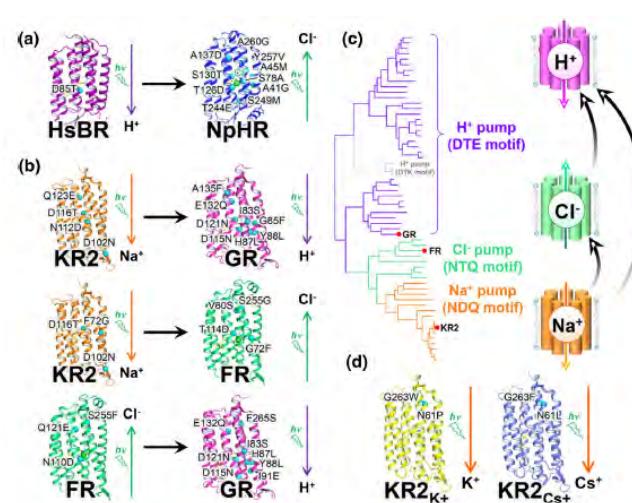


図 2. イオンポンプ型ロドプシンの機能転換

業績紹介：キラルスピロ π 共役化合物の合成とキロプティカル特性

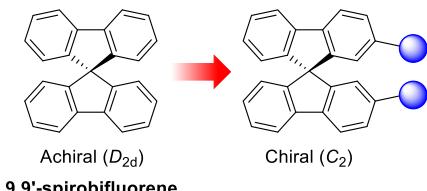
中野 幸司（農工大院工・A03 公募研究代表者）

論文題目："Circularly Polarized Luminescence from Chiral Spiro Molecules: Synthesis and Optical Properties of 10, 10'-Spirobi(indeno[1,2-b][1]benzothiophene) Derivatives"

著者 : Ko Takase, Keiichi Noguchi, and Koji Nakano

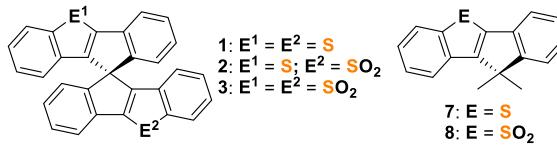
雑誌巻号 : Org. Lett. 19, 5082–5085 (2017).

我々は、キラル π 共役分子の合成と機能に関して研究を進めており、本領域では、特に、低分子有機化合物として顕著なキロプティカル特性を示すヘリセンに着目して研究をおこなってきた。本論文では、キロプティカル特性を示す新たな π 共役化合物群として、キラルスピロ π 共役化合物に着目した。スピロ化合物とは、二つの環が一つの原子を共有した二環式化合物の総称であり、置換基によってキラリティを導入できる。例えば、スピロ π 共役化合物で考えてみると、代表的な骨格である 9,9'-スピロビフルオレンは D_{2d} 対称のアキラルな化合物であるが、上下のベンゼン環の同じ位置に置換基を導入すると C_2 対称のキラル化合物となる(図 1)。9,9'-スピロビフルオレン誘導体を代表とする

図 1. スピロ π 共役化合物

スピロ π 共役化合物は、有機 EL や有機薄膜太陽電池における有機半導体材料として有効であることが報告されており、多くの化合物が合成してきた。その中には、キラルな化合物も多く含まれている。一方、そのキラリティに着目した研究例は限定的であり、ほとんどの化合物の物性はラセミ体で評価してきた。そこで本論文では、新たなキラルスピロ π 共役化合物を設計し、そのキロプティカル特性を明らかにした。

今回設計した化合物 1–3 およびそのモデル化合物 7、8 の構造を図 2 に示す。化合物 1 の一方のチオフェン環を酸化することで化合物 2 が得られ、両方のチオフェン環を酸化することで化合物 3 が得られる。まず、ラセミ体の状態で吸収スペクトルを比較したところ、化合物 1 は 340 nm 付近に最長極大吸収波長をもつス

図 2. 今回設計したキラルスピロ π 共役化合物

ペクトルを与える、化合物 3 はそれに比べてブロードかつ長波長シフトしたスペクトルを与えた(図 3a)。また、いずれの化合物のスペクトルも、対応するモデル化合物と比較して、形状は同様であるものの若干長波長シフトした。これは、直交した上下の π 共役系間では基本的に共役が阻害されているものの、スピロ共役が存在するためと考えられる。化合物 2 では、直交した上下の π 共役系がほぼ独立に機能することで、化合物 1 と 3 (モデル化合物 7 と 8) の特徴を併せ持つようなスペクトルを与えた。発光波長は、化合物 1、3、2 の順で長波長シフトした(1: 368 nm, $\Phi=6\%$; 2: 459 nm, $\Phi=1\%$; 1: 444 nm, $\Phi=76\%$)。次に、キロプティカル特性として、CD スペクトルを測定したところ、いずれの化合物も両エナンチオマーで互いに正負が逆のスペクトルを与える、その非対称性因子は $\pm(1.2–2.0) \times 10^{-3}$ であった(図 3b)。また、これらの化合物は円偏光発光(CPL)特性も示し、その非対称因子も比較的大きいことが分かった(1: $g_{CPL} = \pm 1.5 \times 10^{-3}$; $g_{CPL} = \pm 3.0 \times 10^{-3}$; $g_{CPL} = \pm 1.5 \times 10^{-4}$)。なお、これは、炭素をスピロ中心とするキラルスピロ π 共役化合物の CPL 特性を明らかにした初めての例である。

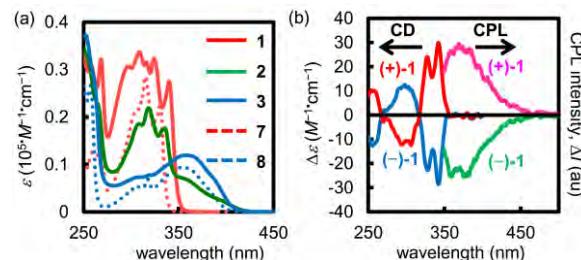


図 3. (a) 化合物 1–3, 7, 8 の吸収スペクトルと(b) 化合物 1 の CD および CPL スペクトル

以上の結果は、キロプティカル特性、特に CPL 特性を示す π 共役化合物の設計に重要な知見であるとともに、本新学術領域研究での課題の一つである新規ヘテロヘリセンの合成と機能と融合させることで新たな展開も期待される。



業績紹介：マイルドな低酸素環境下で活性化するアゾ光増感剤の開発

花岡 健二郎（東大院薬・A03 公募研究代表者）

田原 太平（理研・A02 計画研究代表者）

竹内 佐年（理研・A02 計画研究分担者）

論文題目："Development of an Azo-based Photosensitizer Activated under Mild Hypoxia for Photodynamic Therapy"

著者：Wen Piao, Kenjiro Hanaoka, Tomotsumi Fujisawa, Satoshi Takeuchi, Toru Komatsu, Tasuku Ueno, Takuya Terai, Tahei Tahara, Tetsuo Nagano and Yasuteru Urano
雑誌巻号：J. Am. Chem. Soc. **139**, 13713-13719 (2017).

生体内における異常な低酸素状態はがんや虚血性疾患などと密接に関与しており、転写因子である HIF-1 の活性化等を介し様々な生体反応を惹起する。本研究では、低酸素環境で活性化し光増感能を回復する機能性光増感剤の開発を行った。

これまでに、蛍光団の共役系にアゾ基を導入することで蛍光を消失させ、低酸素環境依存的にアゾ基が還元的開裂を受けることで蛍光が回復する低酸素感受性蛍光プローブである「アゾローダミン類」を開発している(図 1)[1,2]。一方、光増感剤とは光励起後に項間交

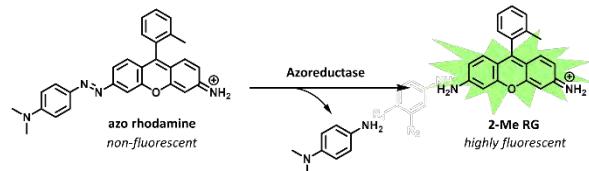


図 1 これまでに開発した還元酵素によって還元的開裂を受けて強い蛍光を発するアゾローダミン化合物。

差などを経て一重項酸素(¹O₂)等の活性酸素種を生成し、周囲に酸化ストレスを与える色素化合物である。このような光増感剤をがん細胞に取り込ませて光照射によりがん細胞殺傷を行う光線力学療法(PDT)が行われている。しかし、光増感剤が標的以外の部位に分布することで、光照射による非特異的な酸化ストレスが問題視されている。そこで、重原子効果により高い効率で¹O₂を生成することが知られている Se-xanthene 系色素の誘導体として diMe SeR を開発し、それを母核として低酸素環境下で活性化する光増感剤である diMe azoSeR をデザイン・合成した(図 2)。さらに、フェムト秒時間分解吸収スペクトルの測定によって励起状態について解析を行った結果、4.5 ピコ秒程度で基底状態への速い緩和過程を示すことが分かり(図 3)、

アゾ基の有無でピコ秒の三重項生成の効率を制御できることが確かめられた。さらに、腫瘍内低酸素環境を模した細胞系(酸素濃度が 8%程度)に対し PDT 実験を行った結果、diMe azoSeR を取り込ませた細胞において、低酸素環境下で培養している細胞においても光照によって細胞死が誘導されることが確認された(図 4)。

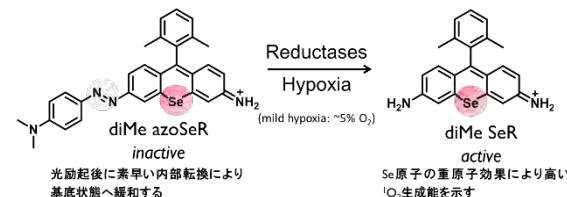


図 2 低酸素環境下で活性化する機能性光増感剤 diMe azoSeR の分子設計。

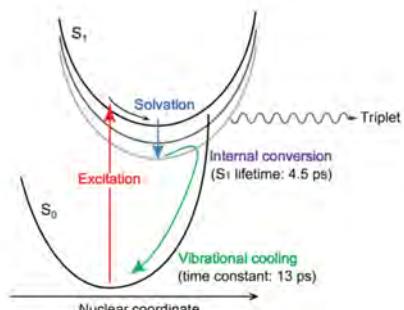


図 3 CHCl₃ 中で光励起された azoSeR の緩和過程。

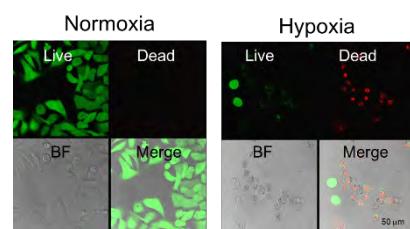


図 4 通常酸素濃度下または低酸素下での光照射(535 nm, 22 mW/cm², 2 min)後の A549 細胞の Live/Dead 染色像。

引用文献

- [1] W. Piao, S. Tsuda, Y. Tanaka, S. Maeda, F. Liu, S. Takahashi, Y. Kushida, T. Komatsu, T. Ueno, T. Terai, T. Nakazawa, M. Uchiyama, K. Morokuma, T. Nagano, and K. Hanaoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13028-13032 (2013).
- [2] N. Shin, K. Hanaoka, W. Piao, T. Miyakawa, T. Fujisawa, S. Takeuchi, S. Takahashi, T. Komatsu, T. Ueno, T. Terai, T. Tahara, M. Tanokura, T. Nagano, and Y. Urano, *ACS Chem. Biol.* **12**, 558-563 (2017).



業績紹介：光により蛍光特性を変化させるフォトクロミック分子 ～光応答特性に対する反応点置換基の効果～

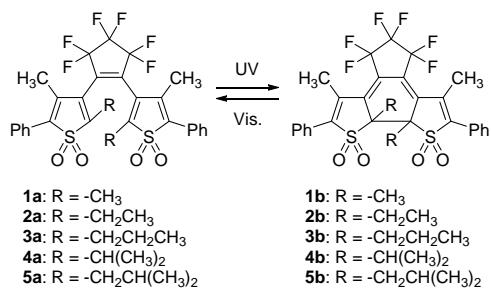
森本 正和（立教大理・A03 公募研究代表者）

論文題目："Photoswitchable fluorescent diarylethene derivatives having thiophene 1,1-dioxide groups: Effect of alkyl substituents at the reactive carbons"

著者：Masakazu Morimoto, Takaki Sumi, Masahiro Irie

雑誌巻号：*Materials* **10**, 1021 (2017).

光に応答して蛍光特性のスイッチングを示す分子は、光メモリやバイオイメージングプローブとしての応用が期待される[1]。光により可逆的な色変化を示すフォトクロミック分子の中には、光異性化反応に伴い蛍光特性を変化させるものがある。例えば、チオフェンジオキシドを有するジアリールエテン誘導体の開環異性体に紫外光を照射すると蛍光性の閉環異性体が生成する[2]。このような turn-on 型蛍光スイッチ分子は、stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) や reversible saturable (switchable) optical linear fluorescence transitions (RESOLFT)などの超解像蛍光顕微鏡の蛍光プローブ分子への応用が期待される。蛍光プローブ分子として実際に応用するためには、蛍光特性や光スイッチング特性を合理的に設計・制御するための分子設計指針を明らかにすることが重要である。本論文では、チオフェンジオキシドを有するジアリールエテン **1–5**について、蛍光量子収率と光反応量子収率に対する反応点置換基の効果を検討した。



開環異性体 **1a–5a** の 1,4-ジオキサン溶液は無色であるが、313 nm 光を照射すると閉環異性体 **1b–5b** が生成し、溶液は黄色に変化した。**1b–5b** は吸収スペクトルにおいて 430 nm 付近に吸収極大を示し、430 nm 光の照射のもとで緑色の蛍光を示した。**1b–5b** の溶液に可視光 ($\lambda > 440$ nm) を照射すると、徐々に開環異性体 **1a–5a** に戻った。

1b–5b の蛍光量子収率 (Φ_f) の溶媒依存性は反応点置換基によって異なった。メチル基を有する **1b** の Φ_f は、低極性のヘキサン中では 0.31 であるのにに対して、ジオキサン中では 0.07、エタノール中では 0.02 と溶媒の極性の増大とともに著しく減少した。一方、エチル基を有する **2b** の Φ_f は、ヘキサン中では 0.54 であるのにに対して、ジオキサン中では 0.42、エタノール中では 0.18 と比較的高い値であった。ノルマルプロピル基・イソプロピル基・イソブチル基を有する **3b–5b** も **2b** と同様に極性溶媒中において比較的高い Φ_f を示した。図 1 に **1b–5b** の 1,4-ジオキサン溶液およびエタノール溶液の蛍光の写真を示す。高極性のエタノール中において **1b** はほとんど蛍光を示さないが、**2b–5b** は蛍光の明るさを保っている。**2b–5b** は、反応点へのかさ高い置換基の導入により極性溶媒中での無放射過程が抑制されたため、高い蛍光量子収率を示すと考えられる。

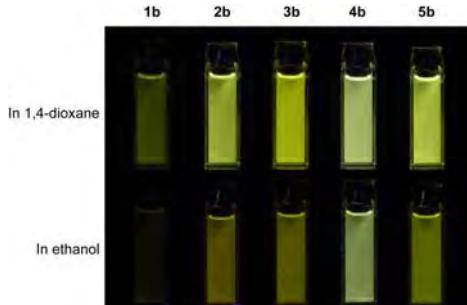


図 1 **1b–5b** の 1,4-ジオキサン溶液およびエタノール溶液の蛍光の写真

光反応量子収率に対する置換基効果についても検討した。**1b–4b** の光開環反応量子収率は 10^{-5} のオーダーであり、非常に小さい値であったが、反応点にイソブチル基を導入すると光開環反応量子収率は 2.1×10^{-3} (**5b**) まで増大した。この置換基効果の原因は現時点では明らかではないが、イソブチル基の導入が光開環反応量子収率を増大させる上で有効であることが示唆され、この知見は超解像蛍光顕微鏡への応用へ向けた重要な分子設計指針になると期待される。

引用文献

- [1] T. Fukaminato *J. Photochem. Photobiol. C* **12**, 177-208 (2011).
- [2] M. Taguchi, T. Nakagawa, T. Nakashima, T. Kawai *J. Mater. Chem.* **21**, 17425-17432 (2011).



名古屋工業大学・神取秀樹教授が「The 3rd AOSP Awards」を受賞

井上 圭一（名工大・A03 連携研究者）

A03 計画班研究代表者の神取秀樹さんが、The 3rd Asia and Oceania Society for Photobiology (AOSP) Awards を受賞しました。本賞は、2年ごとにアジア・オセアニア地域の中で、光生物学分野において世界トップレベルの卓越した研究を行った研究者に対して贈られる賞で、今回が3回目となります。そして去る 2017 年 11 月 13 日、韓国・ソウルで開催された“8th Asia and Oceania Conference on Photobiology (AOCP)”の会期中に授賞式が催され、賞状の贈呈がなされたとともに、神取さんによる受賞講演も行われました。

今回の受賞対象となった神取さんの業績名は “Spectroscopic study of photoreceptive proteins” で、長年行ってこられた光受容タンパク質の物理化学的なメカニズム研究が高く評価され受賞に至りました。神取さんは 30 年以上にわたって動物型ロドプシン[1, 2]や微生物型のロドプシン[1, 3, 4]、フラビンタンパク質[5]などの様々な光受容タンパク質について、超高速分光やフーリエ変換赤外 (FTIR) 分光を中心とした分光測定により、光反応に伴う構造変化を調べることで、数多くの知見を見出し、240 報以上の原著論文としてその成果を報告されてきました。中でも機能を保ったまま水和量を減らすことで、タンパク質分子内の水和水一分子の構造変化の検出が可能な FTIR 法を開発され、タンパク質の生理機能発現における水分子の重要さを明らかにすることを可能とされました[6, 7]。

また受賞講演では本領域でも注目されている、神取グループから 2013 年に発表されたナトリウムポンプ型ロドプシンの研究についても紹介がなされました[8]。それによると一般的なポンプと異なり、ナトリウムポンプ型ロドプシンは暗状態で基質となるイオンを結合せずともポンプできることを明らかにしました。この場合他のポンプのように発色団のレチナールが受け取ったエネルギーを、そのまま基質を energize することに用いることができないと考えられます。そこでナトリウムポンプ型ロドプシンがどのように輸送を行っているのか、そのメカニズムに強い興味が持たれましたが、神取さん達の網羅的な研究によって、光エネルギーを得たあと、ダイナミックにイオンを取り込むことで輸送を可能にしているという、新たな輸送機構が示され、その解明には本領域で行われた共同研究も大きな役割を果たしました[9-11]。

そして今回の AOSP award では、神取さんと共に七田芳則先生（京都大学名誉教授）も受賞され、三人の受賞者のうち、二人が日本人となりました。お二人はともに日本におけるロドプシン研究の発祥の地である、京都大学・生物物理学教室の吉澤透先生（京都大学名誉教授）の研究室のご出身であり、これまで一貫してロドプシンを中心とした日本の光生物学研究を牽引してこられました。今回お二人が同時受賞となったことは、その日本発の研究の世界的なレベルの高さを示すものであり、心からお祝い申し上げるとともに、近年オプトジェネティクスの発展など目まぐるしいスピードで変化を遂げる光生物学分野において、さらなる研究の発展を御祈念いたします。



写真：AOCP 2017（韓国・ソウル）において執り行われた授賞式にて

【参考文献】

- [1] Ernst, O. P., et al. *Chem. Rev.* (2014), **114**, 126.
- [2] Katayama, K.; Kandori, H. *Biophysics* (2015), **11**, 61.
- [3] Inoue, K., et al. *Trends. Microbiol.* (2014), **23**, 91.
- [4] Kandori, H. *Front. Mol. Biosci.* (2015), **2**, 52.
- [5] Yamada, D.; Kandori, H. *Methods Mol. Biol.* (2014), **1146**, 361.
- [6] Tanimoto, T., et al. *Biochemistry* (2003), **42**.
- [7] Katayama, K., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2010), **49**, 891.
- [8] Inoue, K., et al. *Nat. Commun.* (2013), **4**, 1678.
- [9] Kato, H. E., et al. *Nature* (2015), **521**, 48.
- [10] Tahara, S., et al. *J. Phys. Chem. Lett.* (2015), **6**.
- [11] Shigeta, A., et al. *Biochemistry* (2017), **56**, 543.



A01 班金・松林グループの菊辻卓真君が 第 31 回分子シミュレーション討論会において学生優秀発表賞を受賞

金 鋼 (阪大院基礎工・A01 公募研究代表者)
松林 伸幸 (阪大院基礎工・A01 班友)

A01 公募研究代表者・金および A01 班友・松林グループ(大阪大学)の研究協力者である、大阪大学大学院基礎工学研究科の菊辻卓真君(修士 1 年)が、平成 29 年 11 月 29 日(水)から 12 月 1 日(金)の期間に金沢商工会議所で開催された第 31 回分子シミュレーション討論会において、学生優秀発表賞を受賞しましたので、ご報告いたします。

分子シミュレーション研究会が主催する本討論会は約 300 名の大学、研究所および企業の研究者、大学院生が参加し、コンピュータシミュレーションによる分子集合体の物理・化学的性質に関する諸問題を討論する会議です。近年では、産学連携も視野に入れ分子シミュレーションに対する需要が高まり、参加者数は増加傾向にあります。今回約 160 件のポスター発表の半数がエントリーし、受賞対象は 11 件でした。(ちなみに、今年の取りまとめは A01 班長の北尾先生でした。ポスターセッション終了後約 3 時間後に集計結果公表という大変な仕事をされていました。お疲れ様でした。)

菊辻君は「過冷却水中の水素結合が形成するネットワーク構造と破断プロセスの関係」という講演題目で発表をおこないました。本ニュースレター 10 月号で、菊辻君の溶液化学シンポジウムにおけるポスター賞受賞を報告しましたが、今回同内容での発表により受賞しました。詳細については 10 月号をご参照いただければと思いますが、菊辻君は分子動力学シミュレーションにより、過冷却水における水分子間の水素結合挙動の解析から、長時間スケールにおける輸送係数を予測する手法を開発する研究をおこなっています。

菊辻君はこの 1 年間で、化学工学会学生発表会優秀賞と合わせ、3 件の受賞をするという快挙を成し遂げました。今後も質の高い研究成果が出せるよう期待します。



全体合宿会議におけるポスター発表の様子



第 26 回 WRHI 国際ワークショップ 開催報告

藤井 正明 (東工大化生研・総括班、事務局)

本新学術領域研究の第 26 回ワークショップが、平成 29 年 10 月 6 日（金）に、東京工業大学すずかけ台キャンパス（横浜市緑区）で開催された。本ワークショップは “WRHI International Workshop on Advanced Laser Spectroscopy for Soft Molecular Systems” と題されており、柔らかな分子系のための先端的なレーザー分光を中心とした国際研究集会である。このシンポジウムは本領域と、昨年から東京工業大学が開始した World Research Hub Initiatives (WRHI) が中心となったもので昨年に引き続く 2 回目の開催である。今年は東工大化学生命科学研究所の所属する物質・デバイス領域共同研究拠点及び 5 つの大学附置研究所をむすぶダイナミックアライアンスも共催となり旅費支援を頂いた。中心となる WRHI は世界トップクラスの研究者の異分野交流を促進し、革新的な科学技術の創出等を担う「世界の研究ハブ」を目指す組織として開設されたもので、国際活動支援班を有する本領域とも相通じている。今回はベルリン工科大学・Otto Dopfer 先生とエクス・マルセイユ大学・Christophe Jouvet 先生、並びに領域外の諸先生を WRHI が招聘し、総勢 43 名の賑やかな会となった。

ワークショップは WRHI 運営委員長である東正樹先生（東工大科学技術創成研究院教授）の Opening Remarks に始まり Dopfer、Jouvet 両先生の基調講演 2 件、7 件の招待講演、及び 14 件のポスター発表が行われた。Dopfer、Jouvet 両先生ともエレクトロスプレーイオン化法と冷却イオントラップを備えたレーザー分光装置を用いる研究を紹介され、また、招待講演でも石内俊一先生（東工大、A02 研究分担者）、石川春樹先生（北里大、A02 研究分担者）も同様の手法による研究を発表し、柔らかな分子系の研究に必須の手段になりつつあると感じた。さらに本領域 A01 班長の北尾彰朗先生が東工大教授に栄転されて本ワークショ



東 WRHI 運営委員長(左上), Dopfer 先生(右上), Jouvet 先生(左下), ポスター発表の様子(右下)

ップに参加し、DNA 光損傷の修復メカニズムに対する先端理論研究を発表された。また、大島康裕先生（東工大 A02 研究分担者）の超高速レーザーによる柔らかな分子クラスターの振動回転コヒーレンス制御と計測は極めて高度な分光研究で強い印象を残した。藤井朱鳥先生（東北大、A02 班友）と石川春樹先生は共に分子クラスターの構造に関する温度効果を論じており、柔らかな分子クラスターの構造多様性が系統的に明らかになりつつあると感じた。また、江幡孝之先生（広大）の無輻射過程と光異性化解析、関谷博先生（九大 A02 班友）のジアリルエテンの構造と蛍光収率の分光研究は柔らかな分子系の構造とダイナミクスを捉えるもので大いに議論が盛り上がった。

最後に、シンポジウムの準備と運営を円滑に進めて下さった WRHI 事務局、本領域事務局、東工大藤井研究室のスタッフ、学生の皆さんに深く感謝申し上げる。





第 27 回ワークショップ「計測を支える先端的レーザー分光の最前線」開催報告

山口 祥一(埼玉大院理工・A02 計画研究分担者)

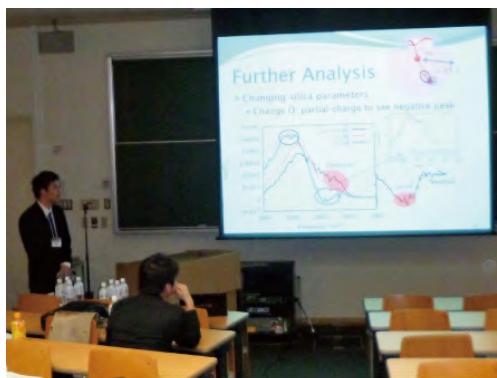
2017 年 12 月 2 日（土）に埼玉大学において、第 27 回ワークショップ「計測を支える先端的レーザー分光の最前線」を、日本分光学会先端レーザー分光部会の主要行事「第 13 回若手研究者による先端的レーザー分光シンポジウム」を兼ねて開催いたしました。このシンポジウムは、普段の学会や討論会などで長い講演時間でもらえることがあまりない大学院生、ポスドク、助教といった若手研究者に、40 分程度で（今回は都合で 35 分となっていました）思う存分に自分の研究を語ってもらい、予定調和でない真剣勝負の議論を通じて交流を深める、ということを目的としています。今回は 11 名の若手研究者を招待し、領域と部会の内外の先生方、学生の皆さん、総勢 56 名の参加を得て、とても充実したワークショップとなりました。

山川紘一郎さん（学習院大）は対称性の議論を中心には分子分光学の基礎的問題への取り組みから講演を始めて、核スピニン転換の研究まで話を展開しました。浦島周平さん（理研）は和周波発生（SFG）分光法の原理をわかりやすく解説し、埋もれた界面の構造についての最先端の研究を発表しました。小林雄貴さん（UC Berkeley）は 3 fs ポンプ・100 as プローブの（恐らく世界最高速の時間分解能と言っていい）過渡吸収分光による気相原子の電子コヒーレンスの研究を紹介しました。和田資子さん（量子科学技術研）はクーロン爆発の二次元運動量マップによるジクロロエタン異性体の識別を中心に丁寧に発表しました。劉宗翰さん（阪大）はフェムト秒レーザーを用いたインスリンの結晶化とアミロイド線維化の誘起について講演しました。櫻井

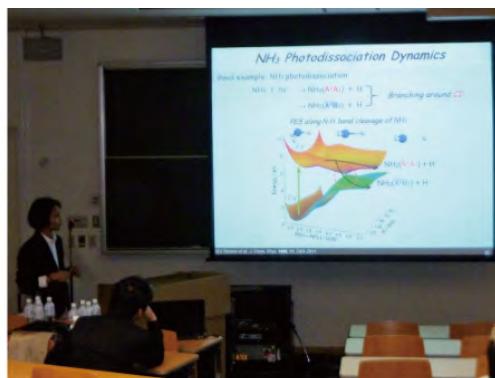
敦教さん（東大）は超高速赤外分光法による固体酸化物中のプロトンダイナミクスの研究を紹介しました。佐々木裕太さん（東工大）はエレクトロスプレー・冷却イオントラップと組み合わせたクラスター分光による K⁺チャネル選択フィルター部分の構造についての研究を発表しました。瀬戸浦健仁さん（阪大）はフォトクロミズムを利用した新しいレーザートラップ法を原理からわかりやすく紹介しました。城塚達也さん（東北大）は水界面の SFG スペクトルにおける三次非線形光学感受率の寄与を分子動力学シミュレーションによって理論的に見積もり、その結果を報告しました。鬼塚侑樹さん（広島大）は状態選別イオンイメージングによるアンモニア誘導体の非断熱過程の動力学研究の成果を紹介しました。近藤崇博さん（学習院大）はプラズマを照射した水表面を SFG で調べた結果を発表しました。

質疑応答では、怒鳴り合いこそなかったものの、研究の根幹にかかわる厳しい質問を領域代表の田原太平さん（理研）から受けた若手が一步も引かずに応戦していた姿を頗もしく感じました。懇親会の参加率もとても高く、初めて会った研究者同士が分光研究を通じて楽しく交流することができました。

今回は招待講演者 11 名のうち大学院生は 3 名（博士前期課程：佐々木さん、博士後期課程：小林さんと鬼塚さん）でした。これからのが先端レーザー分光分野の発展を考えると、さらに数名の大学院生の発表があればなお良かったかと思います。長い時間の研究発表ができる学生は一朝一夕には育成できませんが、手遅れにならないうちに策を講じていかなければならぬと感じています。



城塚達也さん（東北大）



鬼塚侑樹さん（広島大）



アウトリーチ活動 高校生のためのサイエンス体験 「柔らかな分子ってなんだろう」開催報告

北尾 彰朗（東工大生命理工・A01 計画研究代表者/総括班アウトリーチ担当）

村橋 哲郎（東工大物質理工・A03 計画研究代表者）

吉沢 道人（東工大科技院・A03 計画研究分担者）

「柔らかな分子系」では、毎年アウトリーチ活動を行っています。今年は、平成 29 年 11 月 19 日(日)の午後 1 時 30 分より 3 時間にわたり、東工大蔵前会館(東京、大岡山)において、高校生のためのサイエンス体験「柔らかな分子ってなんだろう」を開催しました。

具体的には、「おもしろい分子のかたち：柔らかなサンドイッチ型分子（村橋）」、「溶けないものを溶かす、柔らかな分子カプセル（吉沢）」、「コンピュータでタンパク質の柔らかさに触れよう（北尾）」という 3 つのテーマを中心としたアウトリーチを行いました。今回はグループごとのディスカッションを重視し、前半は主にグループ毎の自己紹介や 3 人の講師によるセミナー形式で説明を行い、後半は 2 回のディスカッションと 4 種類の体験コーナーをローテーションで体験してもらいました。

体験コーナーでは、第一に単結晶 X 線構造解析により決められたサンドイッチ型化合物の構造をコンピュータで眺めてもらいました。生徒さんからは、「サンドイッチ構造とか、聞いたことがなかった物質を考えた人は本当に凄いと思い、それらの構造物が実用化されたらいいと思いました。」といった感想がありました。また、分子模型などを使った分子カプセルの体験では、「吉沢先生の考えられた新しいカプセルに将来性を感じた。使い方を工夫することで様々なことに活用できることに感動しました。」など、柔らかな分子とは何か、実感してもらえたようです。これ以外に 3D プリンタで印刷したタンパク質を用いた「3 次元モデルで 2 つのタンパク質の結合を予測しよう」、更に「力覚装置で



コンピュータ上のタンパク質を触ろう」を行いました。

今回の体験は、これまで開催したアウトリーチ同様に、参加してくれた生徒諸君に大変好評でした。アンケートに書いてくれた感想には、「最近のイベントの中で一番面白かったです。聞いてて飽きませんでした。体験できるコーナーも新鮮でした。貴重な体験ができたと共に、自分はまだ化学を知らないなあと思いました。」、「分子について考えることは日常ではなく、難しいと思っていたが、自分の身の回りでも分子を作ったりして応用しているものがあると知り驚いた。」、「様々なことを体験したり話を聞くことができて、自分の進路を決める材料としてとても貴重な経験になった。」、また「化学の面白さを知りました。」など、生徒の皆さん、将来のことを考えるよいきっかけとなったようです。アウトリーチ活動を通じて、社会に発信していくことの意味を痛感しました。

また、ご参加いただいた高校の先生方からも、「自分自身が生徒以上に楽しんでいました。通常の授業では提供しにくい題材を、直に研究している方々から聞ける機会を生徒がもらえたことは、今後の進路決定の材料にもなると思います。」、「大学での研究がどのような流れで行われるか、生徒にとってもイメージしやすく、将来を考える上でとてもいい体験になったのではないかと思いました。」など、ポジティブなご意見もいただきました。「中高の先生のためにも開催して下さると助かります。」というコメントもいただいており、教員向けのアウトリーチ活動も重要な認識を新たにしました。

