

業績紹介：吸着種の脱離に伴う電気二重層の構造変化を電極電位の変化として観測

山方 啓 (北大触媒・A02 公募班)

論文題目: "Dynamics of Double-Layer Restructuring on a Platinum Electrode covered by CO: Laser-Induced Potential Transient Measurement"

著者: Akira Yamakata and Masatoshi Osawa

雑誌巻号: *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 11427-11432 (2008)

電極界面での電子移動や反応は水分子のスタティックな構造とダイナミクスに支配される。水分子は大きな双極子モーメントを持つため、水和構造の揺らぎは化学ポテンシャルを変化させる。界面における水分子の挙動は、電場の強さや吸着分子との相互作用、水素結合ネットワークに依存する。したがって、反応機構の理解にはこれらの相互作用が電極過程にどのような影響を与えるかを調べるのが重要である。

電極界面水分子の構造はX線散乱や振動分光法を用いて調べられてきた。水分子は負電位では水素原子を下に向けて配列し、電位を上げると、表面電荷がゼロになる電位 (potential of zero charge, pzc) を境に水素原子を上に向けて配列する。すなわち、電気二重層の電場を遮蔽する誘電体として機能する。したがって、パルスレーザーを照射して界面水分子を加熱すると、配向が乱されて電極電位が変化する。Climent らは、負電位では電位が負方向にジャンプし、正電位では正方向にジャンプすることを報告している[1,2]。

本研究では、レーザー照射に伴う界面水分子の構造変化を電位変化から追跡し、清浄表面と分子が吸着した表面とで比較した。これは、電極反応が進行するなかで、水分子がどのような振る舞いをするかを調べるための一つのモデルである。

COが吸着したPt電極に負電位 (< 0.9 V vs Ag/AgCl) で 532 nm (50 mJ cm⁻², 6 ns, 10 Hz) のレーザーパルス照射すると、図 1 のように表面温度が高い間 (< 20 μs) 電位は負方向にジャンプし、その後、約 70 μs かけて正方向に電位がシフトすることを見いだした。はじめの負電位ジャンプは図 2 (左と中央) のように水分子の配向変化によるものであるが、この変化量は清浄表面よりも 30 倍以上大きいことが分かった。これは、水-Ptよりも水-CO間の相互作用の方が弱いことを反映している。

負電位ジャンプに続いて起こる正電位シフトは、図 2 (中央と右) のように、CO が熱脱離してできた空きサイトに水分子が下向きに吸着したためである。この正電位シフトには初期電位依存性があり、低電位ほど大きく、最大になる時間も遅い。低電位 (フェルミ準位が高い) では、CO の吸着熱が大きくなるため、脱離しにくくなるはずだが、水の吸着熱も大きくなるため、CO は水に押しのけられて脱離しやすくなったと考えられる。CO の脱離は表面温度が高い間 (<< 20 μs) に起こるため、電位変化に要する時間 (~ 70 μs) は電気二重層の構造最適化に要する時間を反映している。この時間はレーザーパワーを変えて CO の脱離量を変えても変わらないため、純粋に電極電位に依存することが分かった。電位が低くなると (pzc からの乖離がおおきくなると) 電場が強くなり、水和したカチオンの数が増える。水分子は互いが水素結合で繋がっているため、強い電場とカチオンの水和水と結合した水分子はより遠距離まで構造に影響を与える。したがって、再構築にも長い時間がかかると考えられる。

引用文献

- [1] V. Climent et al., *J. Phys. Chem. B* **106**, 5258 (2002).
- [2] A. Yamakata et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 6423 (2006).

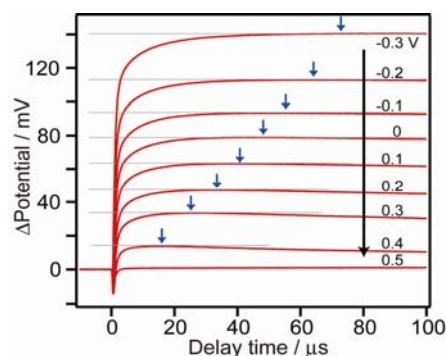


図 1 CO が吸着した Pt 電極に 532 nm のポンプ光を照射した際の電極電位の変化の初期電位依存性。

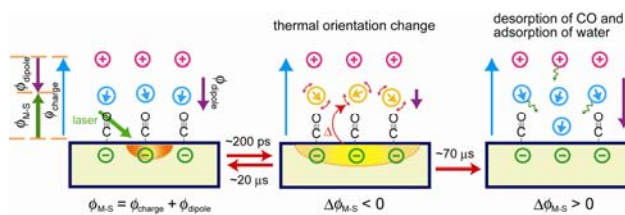


図 2 界面水分子の構造変化による電位変化の機構。

液体ヘリウム温度での単一タンパク質の可視蛍光分光に成功

松下 道雄 (東工大院理工・A03 計画班代表)
藤芳 暁 (東工大院理工・A03 計画班分担)

論文題目: "Visible Fluorescence Spectroscopy of Single Proteins at Liquid-Helium Temperature"

著者: Satoru Fujiyoshi, Masanori Fujiwara, and Michio Matsushita

雑誌巻号: *Physical Review Letters* **100**, 168101 (2008).

タンパク質は連続的に多数の準安定構造間を行き来しながら、生理機能を発現している。準安定構造を分光学的に調べるには、タンパク質を凍結させて構造変化を抑制すればよい。このような観点から、光合成細菌の色素タンパク複合体の近赤外吸収に関する単一タンパク質分光が液体ヘリウム温度で行われ、準安定構造の研究に成果を挙げてきた[1, 2]。しかし、十年経った今日、可視域に吸収を持つタンパク質分子の本格的な分光は未だ行われていない。これは偏にタンパク質分子の可視蛍光検出が低温では困難であることに依る。そこで、我々は独自の反射型分光装置を開発し、世界で初めて液体ヘリウム温度で単一タンパク質の可視蛍光分光に成功した。

単一タンパク質の可視蛍光分光が低温で困難であるのは、対物レンズの制限によって生じる色収差と光学バックグラウンドの増大による。前者の色収差は、我々が最近開発した低温用反射型対物レンズ[3]を用いた反射光学系を構成することで解消し、波長領域 400 - 1000 nm に対応する装置を完成させた。後者の光学バックグラウンドは二光子励起過程を用いることで抑制した。

図 1 に開発した単一タンパク質分光装置を示す。この装置では、励起光(920 nm)と蛍光(500 nm 中心)の両方が通る光路に反射光学系を用いることで色収差を最小にした。対物レンズを液体ヘリウム中の試料の直近に配置することで、目的とする単一のタンパク質からの蛍光を 10 時間以上に亘り見失うことなく測定することができる。

図 2 に 1.5 K で測定した単一 Green-Fluorescent Protein (GFP) の二光子蛍光スペクトルを示す(装置の分光感度は補正済み)。図 2a と図 2b はそれぞれ異なる GFP からの蛍光である。両者とも最も強いピークが 0-0 遷移に対応するが、スペクトル形状が明らかに異なる。図 2b だけに見られる第二のピーク(16500 cm^{-1} 付近)は振電遷移である。また、単一 GFP の 0-0 遷移周波数を集団平均と比べると、図 2a では 300 cm^{-1} 程度しかずれていないが図 2b では 2000 cm^{-1} 以上あり、このずれは不均一幅の約 2 倍に相当する。数種類の Green-Fluorescent Protein(GFP)の研究から、GFP には複数の構造異性体が存在し、それぞれの異性体の蛍光スペクトルの形状やピーク位置は大きく異なることが報告されている[4]。この報告と、得られたスペクトル形状とピーク位置から、図 2 の個々の GFP はそれ

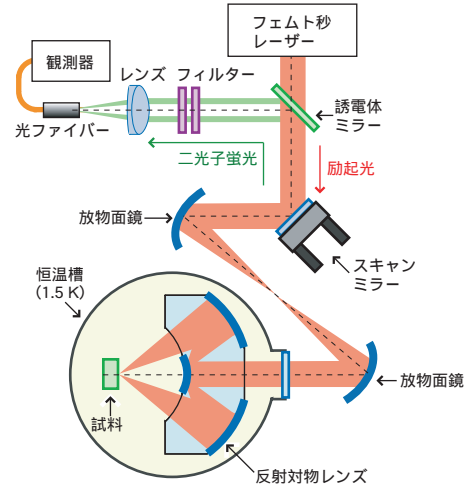


図 1. ヘリウム温度の反射型単一タンパク質分光装置。

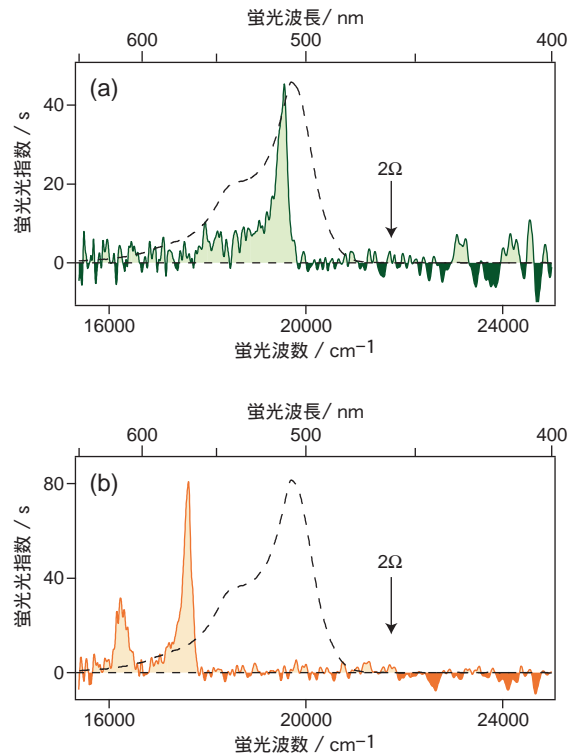


図 2. ヘリウム温度の単一 GFP の蛍光スペクトル。緑と赤のスペクトルが単一 GFP の信号、黒の破線が集団平均の信号である。2Ωは二光子励起のエネルギーを示す。

ぞれ異なる構造異性体に帰属される。

- [1] A.M. Oijen, et al. *Science* **285**, 400 (1999).
- [2] H. Oikawa, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4580 (2008).
- [3] S. Fujiyoshi, et al. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 051125 (2008).
- [4] T.M.H. Creemers, et al. *Nat. Struct. Biol.* **6**, 557 (1999).

業績紹介：光情報伝達をスタートさせる特異な立体障害

須藤雄気 (名大院理・公募研究代表者)
神取秀樹 (名工大院工・公募研究代表者)

論文題目: "Steric Constraint in the Primary Photoproduct of Sensory Rhodopsin II Is a Prerequisite for Light-Signal Transfer to HtrII"

著者: Motohiro Ito, Yuki Sudo, Yuji Furutani, Takashi Okitsu, Akimori Wada, Michio Homma, John L. Spudich, and Hideki Kandori

雑誌巻号: *Biochemistry* **47**, 6208-6215 (2008)

生物は、有害な紫外線を避けるための蛋白質を保持している。ある種の細菌は2種類の紫外線センサー蛋白質、センサーロドプシン I (SRI) とセンサーロドプシン II (SRII もしくは pR と呼ばれる) を持ち、これらがそれぞれ 2 回膜貫通型蛋白質、HtrI (for SRI)・HtrII (for SRII) と膜中で複合体を形成している。センサー蛋白質が受けた光情報は、HtrI もしくは HtrII に伝達される。その後、下流のリン酸化カスケードを通して、べん毛モーターの回転方向を制御する。これにより紫外線を回避する「負の走光性」が実現する。

これら反応が始まるきっかけは光センサー蛋白質の「光励起」であるが、実際に蛋白質内部ではどのような構造変化が、そのきっかけとなっているのだろうか。私たちは以前から光センシングに必須のアミノ酸[1]・構造変化[2]・相互作用[3]などを様々な角度から検討してきた。これらの結果及び最近の解析から、シグナル発生部位が、Thr204・Tyr174・発色団レチナール付近に局在していることが明らかになりつつあった[4, 5]。本論文では、1) 野生型・変異体 SRII-HtrII

複合体のシグナル伝達効率を *in vivo* で測定した。2) SRII の K 中間体に特異的に現れる C-D 伸縮振動[6]・水面外偏角振動 (HOOP) の FTIR 信号をこれら変異体において測定した。その結果両者には正の相関性があることが見出された (図 1)。この FTIR 信号は、Thr204 と発色団 (レチナール) との立体障害に由来するものであることが最もストレートな解釈であり、このことは、光レセプターからべん毛モーターにおける数 μm に及ぶ情報伝達経路は、光励起に伴うレチナールと Thr204 の立体障害という極めてローカルな現象からスタートしていることを意味する。この成果は、化学結合変化と、細菌の生物学的応答 (走光性) を結びつけたものと評価され、*Biochemistry* 誌の注目論文 (Hot Article) として取り上げられた。また、生命現象を分子科学的な言葉で説明しようという試みは、本特定領域研究の趣旨とも合致するものと考えている。

引用文献

- [1] Y. Sudo, Y. Furutani, H. Kandori and J. L. Spudich, *J. Biol. Chem.* **281**, 34239-34245 (2006).
- [2] Y. Sudo, Y. Furutani, K. Shimono, N. Kamo and H. Kandori, *Biochemistry* **42**, 14166-14172 (2003).
- [3] Y. Sudo, M. Yamabi, S. Kato, C. Hasegawa, M. Iwamoto, K. Shimono and N. Kamo, *J. Mol. Biol.* **357**, 1274-1282 (2006).
- [4] Y. Sudo and J. L. Spudich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 16129-16134 (2006).
- [5] Y. Sudo, Y. Furutani, J. L. Spudich and H. Kandori, *J. Biol. Chem.* **282**, 15550-15558 (2007).
- [6] Y. Sudo, Y. Furutani, A. Wada, M. Ito, N. Kamo and H. Kandori, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16036-16037 (2005).

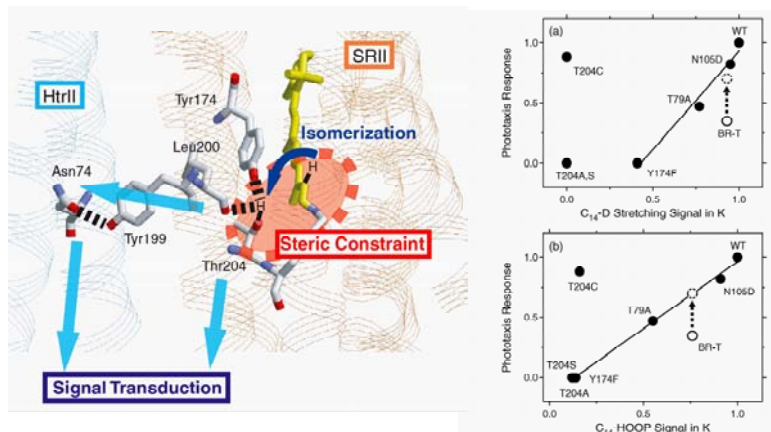


図 1. 本論文で明らかになったシグナル発生機構 (左)。光励起に伴い発色団レチナール (黄色) が異性化し、Thr204 との間で立体障害を引き起こす。その程度とシグナル伝達効率との間に正の相関があることを見出し、シグナル伝達をスタートさせる特異な構造変化を同定した (右)。

Nature Chemistry 誌が化学反応中間体構造の観測を紹介

藤井朱鳥 (東北大院理・計画研究 A01 班)

先にニュースレター 7 月号で報告した求核置換反応中間体クラスターの赤外分光研究 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6008-6010) が、Nature Chemistry 誌 (先行電子版を発行中) の research highlights に紹介されました。Web には英語版に加えて日本語版もあり、自由にアクセス出来ます。

<http://www.nature.com/nchem/reshigh/2008/0708/full/nchem.39.html> (英語版)

<http://natureasia.com/japan/nchem/updates/article.php?id=14> (日本語版)

Nucleophilic substitution: Sigma in sight : Article : Natur... <http://www.nature.com/nchem/reshigh/2008/0708/full/...>



Research Highlights

Nature Chemistry
Published online: 18 July 2008 | doi:10.1038/nchem.39

Subject Categories: [Organic chemistry \(/nchem/archive/nchem_s13_current_archive.html\)](#) | [Physical chemistry \(/nchem/archive/nchem_s15_current_archive.html\)](#)

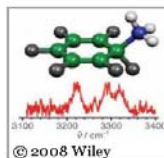
Nucleophilic substitution: Sigma in sight

Jane Morris

The intermediate σ complex presumed, but not seen, to be involved in nucleophilic aromatic substitution reactions has now been observed experimentally

The transition state of a nucleophilic aromatic substitution reaction has always been presumed to be a σ -complex. However, the transitory nature of such species has meant that they have so far not been observed experimentally in these reactions, although they have been seen in cases in which the final elimination step is unfavourable, leading to a build up of the σ complex.

Now, Asuka Fujii and colleagues in Japan have observed σ -complexes in a succession reaction involving C_6F_6 — having no *ortho*, *meta* or *para* isomers, only one intermediate complex is likely, making it more easy to observe. They used coherent vacuum ultraviolet light to directly ionize C_6F_6 to form $C_6F_5NH_2^+$, and measured the infrared spectra of the resulting species. They found peaks attributed to the $(C_6F_6-NH_3)^+$ cluster cation, which forms an intermediate σ complex.



Density functional theory calculations suggested four possible stable structures for this complex, and their concomitant infrared spectra, only one of which matched the infrared spectrum obtained experimentally. In this structure, a covalent bond is formed by donation of the lone pair of electrons on the nitrogen atom of the ammonia species to a carbon atom on the phenyl ring, with the resulting bond lying out of the plane of the ring. Nucleophilic aromatic substitution reactions are very common, and knowledge of the structure and stability of the intermediate structure should aid more directed synthetic approaches.

REFERENCE

- Hasegawa, H. *et al.* Observation of an isolated intermediate of the nucleophilic aromatic substitution reaction by infrared spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 10.1002/anie.200801751 (2008).

須藤氏、神取氏らの論文が Biochemistry 誌の Hot Article に選ばれる

水谷泰久 (阪大院理・総括班)

Biochemistry 誌に掲載されました、須藤雄気氏 (A03 班・公募班研究代表者) および神取秀樹氏 (A03 班・公募班研究代表者) らによるセンサリーロドプシンに関する論文が、5 月の Hot Article に選ばれました。Hot Article は、誌に掲載された論文の中から、毎月 5~10 報が選ばれるもので、本研究成果の注目度の高さを示しています。研究成果の詳細は、本号 2 ページをご覧ください。

6208

Biochemistry 2008, 47, 6208–6215

Steric Constraint in the Primary Photoproduct of Sensory Rhodopsin II Is a Prerequisite for Light-Signal Transfer to HtrII[†]Motohiro Ito,[‡] Yuki Sudo,^{§,||} Yuji Furutani,[‡] Takashi Okitsu,[⊥] Akimori Wada,[⊥] Michio Homma,^{||} John L. Spudich,[§] and Hideki Kandori^{*,‡}

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan, Center for Membrane Biology, Department of Biochemistry and Molecular Biology, University of Texas Medical School, Houston, Texas 77030, Division of Biological Science, Graduate School of Science, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8602, Japan, and Graduate School of Organic Chemistry for Life Science, Kobe Pharmaceutical University, Higashinada-ku, Kobe 658-8558, Japan

Received February 29, 2008; Revised Manuscript Received April 8, 2008

ABSTRACT: Sensory rhodopsin II (SRII, also called *pharaonis* phoborhodopsin, ppR) is responsible for negative phototaxis in *Natronomonas pharaonis*. Photoisomerization of the retinal chromophore from all-*trans* to 13-*cis* initiates conformational changes in the protein, leading to activation of the cognate transducer protein (HtrII). We previously observed enhancement of the C₁₄-D stretching vibration of the retinal chromophore at 2244 cm⁻¹ upon formation of the K state and interpreted that a steric constraint occurs at the C₁₄D group in SRII_K. Here, we identify the counterpart of the C₁₄D group as Thr204, because the C₁₄-D stretching signal disappeared in T204A, T204S, and T204C mutants as well as a C₁₄-HOOP (hydrogen out-of-plane) vibration at 864 cm⁻¹. Although the K state of the wild-type bacteriorhodopsin (BR), a light-driven proton pump, possesses neither 2244 nor 864 cm⁻¹ bands, both signals appeared for the K state of a triple mutant of BR that functions as a light sensor (P200T/V210Y/A215T). We found a positive correlation between these vibrational amplitudes of the C₁₄ atom at 77 K and the physiological phototaxis response. These observations strongly suggest that the steric constraint between the C₁₄ group of retinal and Thr204 of the protein is a prerequisite for light-signal transduction by SRII.

BIOCHEMISTRY

Biochemistry covers the arena where chemistry, biochemistry, molecular and cell biology interrelate, presenting the latest discoveries and expanding the understanding of biological phenomena. In 2008, Biochemistry introduces *Rapid Reports*, a new, brief, expedited manuscript type.

Editor: Richard N. Armstrong | [Associate Editors](#)

Volume: 47, 52 issues

ISI Impact Factor: [3.368](#)

Total Citations: 93,411

2008 Hot Articles

2008 | [2007](#) | [2006](#) | [2005](#)

[Journal and Magazine Hot Article Index](#)
[Journal Table of Content](#)
[Subscription Information](#)

May 2008

- ➔ [Steric Constraint in the Primary Photoproduct of Sensory Rhodopsin II Is a Prerequisite for Light-Signal Transfer to HtrII](#)
- [Nop10 Is a Conserved H/ACA snoRNP Molecular Adaptor](#)
- [Rifampicin Does Not Prevent Amyloid Fibril Formation by Human Islet Amyloid Polypeptide but Does Inhibit Fibril Thioflavin-T Interactions: Implications for Mechanistic Studies of \$\beta\$ -Cell Death](#)
- [X-ray Structures of U2 snRNA-Branchpoint Duplexes Containing Conserved Pseudouridines](#)
- [Structural Evidence for Direct Interactions between the BRCT Domains of Human BRCA1 and a Phospho-peptide from Human ACC1](#)
- [Catalytic Features of the Botulinum Neurotoxin A Light Chain Revealed by High Resolution Structure of an Inhibitory Peptide Complex](#)
- [The Binding and Release of Oxygen and Hydrogen Peroxide Are Directed by a Hydrophobic Tunnel in Cholesterol Oxidase](#)
- [Structure of the Covalent Adduct Formed between *Mycobacterium tuberculosis* \$\beta\$ -Lactamase and Clavulanate](#)

第 3 回ミニ公開シンポジウム 「クラスター化学の新展開—凝縮相との接点」報告

関谷 博 (九大院理・総括班)

第 3 回ミニ公開シンポジウム「クラスター化学の新展開—凝縮相との接点」が平成 20 年 7 月 12 日に神戸大学瀧川記念会館において開催された。今回のミニ公開シンポジウムは、A01 班の富宅喜代一氏のグループと関谷博氏のグループが共同で計画したものである。本ミニシンポジウムには研究者と大学院生を合わせて 28 名が参加した。会議は 13:30 分から開始され、領域代表の藤井正明氏と A01 班長の関谷博氏によりミニ公開シンポジウムの目的や今回のシンポジウムの趣旨について説明がなされた。

引き続き以下の 4 件の依頼講演が行われた。藤井幹也氏は、 Ar_8 クラスターの蒸発がクラスター構造の変化を伴いながら進行することを理論計算から導出し、放出される運動エネルギーの観測からクラスター温度と比熱が得られることや解離反応の観測によって固液相転移について考察できることを示した。太田薫氏は、フォトンエコー法の原理について解説し、フォトンエコーによる実験から、プロトン性や非プロトン性溶液中のエネルギー揺らぎの時定数の測定を行い、凝縮系のダイナミクスについて得られた一連の結果について講演した。これまで水素結合が存在する極性溶媒中のエネルギー揺らぎについての報告はあるが、水素結合をもたない極性溶媒中の振動ダイナミクスについて初めて得られた結果の詳細が紹介された。石川春人氏は蛋白質のコンフォメーションスイッチの観測について講演した。ミオグロビンのヘムに一酸化炭素が結合すると A_0 、 A_1 、 A_3 のエネルギー的に準安定な状態に対応する 3 種類の伸縮振動が観測さ

れる。石川らは A_1 – A_3 の割合が 1 : 1 となる L29I 変異体を用い、二次元赤外分光法を適用することにより、 A_0 – A_3 間のスイッチ時間のタイムスケールを初めて 50 ピコ秒と決定した。寺本央氏は *N*-acetyl-tryptophan methylamide (NATMA) を生体分子のモデル系とし、異性化反応の振動モード選択性がどのような機構によって引き起こされるかについての理論的に研究について講演した。Zwier らのグループは、孤立気相状態の NATMA の 3 つのコンフォマーの NH 基を赤外レーザーで励起したときの異性化の量子収率について報告している。寺本氏は分子動力学計算を用いて Zwier らのグループの結果を定性的に再現することができた。引き続き行われた総合討論では、神戸大の石川春樹氏がクラスターにおける“揺らぎ”が分子構造や反応に及ぼす効果をどのような方法を用いると計測できるかについて紹介するとともに最近製作したクラスター温度制御装置を用いた実験結果について講演した。九大の迫田憲治氏は、過去の研究例からどのような物理量を測定するとクラスターの“揺らぎ”について有用な情報が得られるかについての展望および揺らぎがプロトン移動反応に及ぼす効果に関する研究計画を示した。

今回のテーマは、クラスター化学において殆ど報告例が無い“揺らぎ”を中心に凝縮相との接点を探る挑戦的なものであり、どのように議論が展開するかや不安ではあった。しかしながら、若々しい講演者の情熱と、大幅に時間を超過する熱気溢れる質疑によって充実したシンポジウムとなった。最後に会場のお世話をいただいた神戸大富宅研究室の皆様にご挨拶申し上げます。

講演 1 「クラスターの蒸発ダイナミクスと温度」

(東大院総合文化)藤井幹也

講演 2 「赤外フォトンエコー法による溶液中の構造揺らぎの計測」(神戸大分子フォト)

太田 薫

講演 3 「二次元赤外分光法による蛋白質コンフォメーションスイッチの直接観測」

(大阪大院理) 石川春人

講演 4 「生体分子系における化学反応の選択性と統計性の原理的理解」寺本 央



第 4 回ミニ公開シンポジウム 開催報告

水谷泰久 (阪大院理・総括班)

第 4 回ミニ公開シンポジウム「プロトンポンプを考える：タンパク質と水素結合ネットワークの協奏的ダイナミクス」が、平成 20 年 8 月 6 日 (水) に、大阪大学待兼山会館 (豊中キャンパス) で開催された。

本研究領域の一つのキーワードは「運動性」である。タンパク質はまさしくこの「運動性」によって機能する分子といえる。特にプロトンポンプはその典型例である。そこで、「タンパク質と水素結合ネットワークの協奏的ダイナミクスが、プロトンポンプ機構の鍵である」という認識に立ち、分子の運動性と機能を考えることを意図してシンポジウムを企画した。

シンポジウムでは、最初に、シンポジウム企画者の水谷が、趣旨について説明した。特に、タンパク質と水素結合ネットワークの運動性、方向性をもったプロトン移動を生み出すステップ間の運動性という 2 つの側面を強調した。

続いて、最もよく研究されている二つのプロトンポンプに関する講演が行われた。小倉尚志氏 (兵庫県立大) は、チトクロム酸化酵素について、ヘムの酸化還元をトリガーとするプロトン移動、プロトン放出基、 H_3O^+ イオンの取り込み、プロトン移動の逆流を防ぐ部位という 4 つの観点から、X 線結晶構造解析を基に推定されたプロトンポンプ機構を議論した。また、結晶構造からだけではわからない、微小であるが機能に重要な構造変化を、共鳴ラマン分光法、赤外分光法を用いた研究から議論した。

神取秀樹氏 (名工大) は、バクテリオロドプシンのプロトンポンプ機構について話題提供を行った。 OH^- イオンポンプ説、プロトン放出基、プロトン輸送の向きに関する普遍性についての話題が提供された。2 番目の話題については、 $H_5O_2^+$ イオンが細胞外へのプロトン放出基であることを示唆する赤外スペクトルが紹介された。この点に関し、神取氏からは事前に、「2 つの解離型カルボン酸に挟まれながら、なぜ $H_5O_2^+$ イオンが安定に存在しうるのか」という「宿題」を講演者、企画者に出していただいていた。理論研究者を中心にこの問題について議論した。

中迫雅由氏 (慶應義塾大) は、タンパク質水和水の水素結合ネットワークに関する話題提供を行った。クレフト部分の水素結合ネットワーク、糊の役割を果たすタンパク質会合体間の水和水素結合ネットワークについてイントロダクションを述べられた後、Protein Data Bank に登録されている結晶構造データを解析し、水素結合ネットワークを系統的に解析した成果を

述べられた。また、既報のバクテリオロドプシンの X 線結晶構造解析の結果について、問題点を指摘された。この問題点は結晶の性質 (双晶) に由来するという点で、その指摘は専門家ならではのものではなかった。

八木清氏 (東大) は、非調和性をもったポテンシャルに関する分子振動計算について話題提供した。非調和性はプロトン移動に対しても重要であり、ポテンシャルの高精度計算の発展に期待がもたれる。その他、チトクロム酸化酵素、バクテリオロドプシンに関する量子化学計算のこれまでの研究に関するレビューがなされた。

林重彦氏 (京大) は、QM/MM 法によるバクテリオロドプシンの分子シミュレーションの研究について述べられた。レチナールの光異性化に伴って、近傍の水素結合ネットワークが崩れるが、初期中間体では崩壊前にネットワークにひずみが生じ、そこにプロトンポンプのエネルギーが蓄積されるという、氏が以前に提案した新しい見方を基に議論が行われた。

総合討論の後、北川禎三先生 (評価委員、豊田理研) から講評をいただいた。生体分子科学研究の重要性を改めて強調されるとともに、明らかにすべき問題を明確にして、特定領域ならではの成果を出してほしいという期待を述べられた。

猛暑の中、シンポジウムには研究者、大学院生、合わせて 29 名の方々が参加していただいた。企画者としては、「プロトンポンプを考える」という、限定した内容のシンポジウムにどれくらいの参加者があるか不安であったが、幸い領域内外から予想以上の参加者があり、かつ議論にも積極的に参加していただいた。改めて、プロトンポンプが分子科学として重要かつおもしろい研究対象であることを認識した次第である。

