

関谷グループの原田諭君が第 47 回化学関連支部合同九州大会 物理化学セッション若手研究者奨励賞を受賞

関谷 博 (九大院理・計画班 A01)

当研究室の大学院生原田諭君(修士課程 1 年)が、平成 22 年 7 月 10 日(土)に北九州国際会議場(北九州市小倉区)で開催された第 47 回化学関連支部合同九州大会の物理化学セッションにおいて若手研究者奨励賞を受賞した。物理化学分野のポスター件数は、49 件あり、その中の 5 名が選出された。原田君の受賞対象となったポスター題目は、「アセトアニリド-水クラスターのイオン化誘起水分子マイグレーションに関する研究」である。本研究は、原田君が迫田憲治助教、島崎結佳君(修士課程 2 年)とともに実施したものである。

アミド基に水分子が結合した気相クラスターの中性状態の水分子のマイグレーション(転移)については、二つの研究グループから報告がなされているが、イオン状態についての報告例はない。アセトアニリド(AA)は NH 基と C=O 基をもっており、AA と水分子のクラスターのイオン状態は、ペプチドと水の分子間相互作用の調査のための良いモデル系と考えられている。本研究においては、AA と水の 1 : 1 クラスター(AA-H₂O)のイオン状態(D₀)の水分子のマイグレーションについて調査した。S₁-S₀ 共鳴多光子イオン化スペクトルを測定したところ、AA モノマーの 0-0 遷移(35902 cm⁻¹)から -207 cm⁻¹ と +146 cm⁻¹ に AA-H₂O の 0-0 遷移が観測された。これらの遷移は、

IR-イオンディップ分光によって、AA の NH サイトに水分子が結合した AA(NH)-H₂O と C=O サイトに水分子が結合した AA(CO)-H₂O の二つの異性体によることが分った(図 1)。次に、S₁ 状態を経由して AA(NH)-H₂O と AA(CO)-H₂O のイオン化を行い、D₀ 状態における二つの異性体の IR スペクトルの比較を行った。両方の異性体の IR スペクトルにおいて [AA(NH)-H₂O]⁺ の NH 振動によるピークが 3171 cm⁻¹ と 3212 cm⁻¹ に観測された。ところが、AA(CO)-H₂O をイオン化した場合には、S₀ 状態とは異なり、水分子による振動バンドが観測されなかった。この結果から、光イオン化後に [AA(CO)-H₂O]⁺ 内の水分子が C=O サイトから NH サイトにマイグレーションすることが明らかとなった(図 1)。光イオン化によって、AA が +1 の正電荷もつため、C=O 基と水分子の間に反発が生じ、水分子が NH サイトにマイグレーションすると解釈した。さらに、MD シミュレーションを行い、この過程に要する時間を、1.5 ps と見積もった。

本研究によって、モデルペプチド分子・水分子クラスターのイオン状態において、水分子のマイグレーションが起こることが、初めて明瞭に示された。タンパク質のペプチドと結合している水分子ネットワークは、タンパク質の機能発現において極めて重要な役割を果たしていることが報告されている。当研究室では、AA-(H₂O)の研究成果をもとに、モデルペプチド分子に結合した水ネットワークのダイナミクスの研究を進められており、新たな成果が期待される。

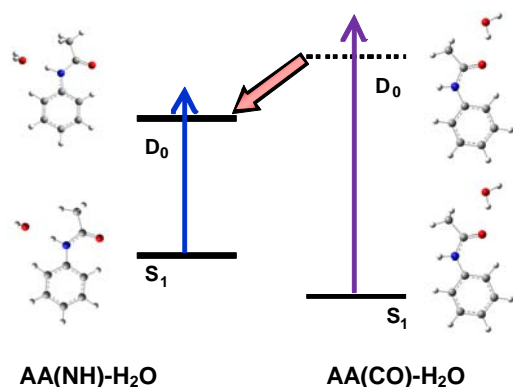
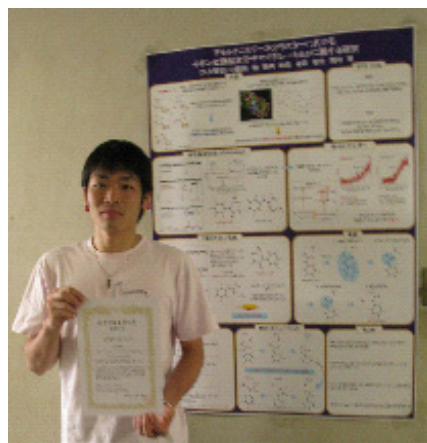


図 1 AA(CO)-H₂O の光イオン化による C=O サイトから NH サイトへの水分子のマイグレーション



受賞後、九大の研究室において撮影

片岡・上久保グループの芝るみさんが

The 4th Shanghai International Conference on Biophysics and
Molecular Biology において優秀ポスター賞を受賞

上久保 裕生 (奈良先端大・公募班 A03)
片岡 幹雄 (奈良先端大・研究協力者)

当研究室の大学院生・芝るみさん(博士課程後期 3 年生)が、平成 22 年 8 月 4 日から 12 日まで、上海郊外の嘉善市で開催された The 4th Shanghai International Conference on Biophysics and Molecular Biology (2010SICBM)において、優秀ポスター賞を受賞しました。この国際会議は、上海の生物物理学会が主催する国際会議であり、5 年に 1 度開催されています。

芝さんの受賞対象となったポスター題目は、
”Extraction of the regions encoded foldability and/or
functionability from dihydrofolate reductase by the
systematic alanine insertion” で、ジヒドロ葉酸還元
酵素 (DHFR) に対し、網羅的アラニン挿入変異解析
を適応し、構造形成と酵素活性のために必須な情報が、
一次構造上どのように分布しているかを明らかにした
ものです。本研究は、天然由来のアミノ酸配列に、ア
ラニンを挿入した変異体を網羅的に作製し、膨大な数
に上るすべての変異体に対して、配列の分断が構造や
機能に与える影響を調査することによって成し遂げら
れました。8 月 11 日に行われた Farewell Banquet
において、会議の議長である Ruan 教授から、賞状と副
賞を授与され、大勢の参加者から祝福の拍手を受けま
した。



DHFR は、補酵素 (NADPH) 並びに基質 (ジヒドロ葉酸) が、タンパク質と結合し、タンパク質の触媒作用によって、ジヒドロ葉酸の還元反応を促進します (Fig)。発現精製した変異体タンパク質を精密に分析することによって、機能に関与する領域は、これら補酵素や基質の結合に関与する領域と、触媒活性に関与する領域に分類できることを明らかにしました。特に、後者の触媒活性に関与する領域には、活性部位 (触媒に直接関与する残基が存在する部位) を含んでいない領域があり、これまで触媒活性に関与しないとされてきた物性が機能を制御している可能性を示唆しています。

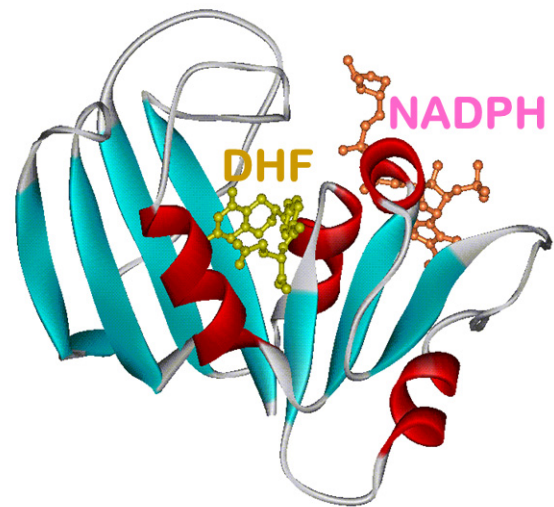


Fig. DHFR の立体構造。補酵素および基質を Ball-and-Stick モデルで示している。

水素結合に代表される、精密な相互作用ネットワークは、タンパク質骨格構造のトポロジー形成によって実現されており、本研究による 1 次構造上の構造形成に必須な情報を抽出する手法は、今後、高度に制御された局所相互作用ネットワーク形成機構を考える上でもきわめて重要な手法になり得ると期待されます。