B005

Dielectric property of Alkali-Halide salts with hydration shells in water

○Nazia Umme Salma¹, Kabir Syed Rashel¹, 降旗 佳男¹, 児玉 孝雄², 鈴木 誠¹ (¹ 東北大院・工・金属、² 九州工大・情報工)

Alkali metal and halide ions in aqueous solution are known to behave as either structure-maker or structure breaker for the surrounding water. We developed a method of microwave dielectric spectroscopy to measure the rotational mobility (dielectric relaxation frequency, f_c) of water hydrating solutes and the volume of hydration shells over the frequency range between 0.2 and 20 GHz. In this study, we applied the method to solutions of a series of potassium halide salts (KF, KCl, KBr and KI) and a series of alkali-metal chloride salts (LiCl, NaCl, RbCl and CsCl). It was found that the dielectric spectra of all salt solutions could not be satisfactorily analyzed when a single hydration shell model was assumed, so that the data were analyzed using a model of the hydration shell consisting of two layers of water molecules, one with higher f_c than the bulk water (17 GHz) and the other with lower f_c . The results suggest that for halide ions, the order of strength to induce the hydration layer with the high f_c is: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$, while for alkali metal ions, the order is: $Cs^+ > Rb^+ > Na^+ > Li^+$. These observed orders are in good agreement with those for structure-breaking effect previously demonstrated by other methods.

U.S.Nazia, S.R.Kabir, Y.Furihata, T.Kodama, M.Suzuki : Dielectric property of Alkali-Halide salts with hydration shells in water

B007

量子化学計算による蛋白質の in silico 機能予測法の探索

○福島 健太郎¹, 和田 光人², 井上 義夫¹, 櫻井 実³ (¹ 東工大・生命理工、² セレスター、³ 東工大・バイオ基盤センター)
ポストゲノム時代の大きな目標の一つは、遺伝子の表現型である蛋白質の機能解明である。タンパク 3000 プロジェクトをはじめとして、現在世界規模で蛋白質の構造解析が進んでおり、今後構造は既知であるが機能が未知である蛋白質が数多く出現することが予想される。本研究では、量子化学的計算に基づいて構造から機能(活性部位)を予測する方法論を探索することを目的とする。具体的には、構造—機能共に既知の蛋白質について全原子量子化学計算から得られるフロンティア電子軌道の局在場所と、適切な初期構造構築法や溶媒パラメーターに対する依存性を詳細に検討した。量子化学計算には、MOZYME 法(AM1 ハミルトニアン)を用いた。蛋白質としては、それぞれ加水分解酵素(hen-egg lysozyme)、異性化酵素(phosphomannose isomerase, triosephosphate isomerase) 酸化還元酵素(aldehyde reductase)を選択した。これらにより、(1) 蛋白質のフロンティア電子軌道のエネルギーは空間的に異方性があり、局在位置によって大きく異なること、(2) 水を連続体近似する場合、水和蛋白質の電子状態は溶媒パラメータ(特に原子半径)に大きく依存し、蛋白質の原子半径をファン・デル・ワールス半径の 1.17 倍に改良することによって、活性部位を正確に説明することができたこと、(3) 蛋白質の分子軌道は微小な局所構造の違いにも敏感で、良好な結果を得るためには水素原子や側鎖の最適化条件も考慮する必要があることが判明した。

K.Fukushima, M.Mituhito, Y.Inoue, M.Sakurai : Quantum chemical study on the in silico prediction of protein functions.

B006

水中における球状タンパク分子表面水和層の誘電特性

○宮崎 崇、横山 慶一、亀井 敬、鈴木 誠(東北大院・工・金属)

タンパク質分子の構造形成や安定性あるいはタンパク質間相互作用において、静電相互作用は重要な役割を担っている。タンパク質分子表面の誘電率はその相互作用の大きさを決める重要なパラメータである。しかしながら今までその測定の難しさのため、正確な誘電率は求められてはいなかった。今回我々は、マイクロ波誘電分光法の測定精度を向上させ、タンパク質分子表面の水和層の誘電緩和特性を調べた。[実験] 様々な濃度のタンパク質について、測定温度 20 ± 0.01 °C、純水中における誘電率の測定を行った。得られたスペクトルを $2 \sim 20$ GHz の領域において Single Debye 関数でフィッティングし、タンパク質表面の水和層の静的誘電率(ϵ_{hs})、緩和周波数(f_c) 水和数(N_{H_2O})を測定した。[結果] 誘電パラメーターは表 1 のようになった。最大値を示したペルオキシダーゼと最小値のリゾチームとの差は 23 という大きな値となった。この誘電率の差を静電的結合エネルギー(W)の差に換算すると、約 35% の差と見積もることができると ($\exp(-W/kT)$) 300K と 405K という大きな差に相当する。発表では誘電率の差について、タンパク質表面のアミノ酸残基の特性やタンパク質の機能の面から考察を行う。

	f_{hs}	f_c (GHz)	N_{H_2O}
Cytochrome c	87	6.1	320
lysozyme	64	6.6	410
myoglobin	76	7.2	600
Chymotrypsinogen A	71	6.0	600
peroxydase	87	5.9	1100
ovalbumin	76	6.4	1280
BSA	71	5.7	1810

Table 1 タンパク質表面水和水の誘電パラメータ
 ϵ_{hs} : 静的誘電率 f_c : 緩和周波数(GHz)
 N_{H_2O} : 水和水数

T.Miyazaki, K.Yokoyama, T.Kamaei and M.Suzuki : Dielectric property of Globular Protein with hydration shells in water

B008

タンパク質の電子移動についての理論的研究: タンパク質のダイナミクスと水素結合の影響

○小林 千草¹, Baldrige Kim^{2,3}, Onuchic Jose³ (¹ 神大院・理・化学、² カルフォルニア大学サンディエゴ校、³ サンディエゴスーパーコンピューターセンター)

本研究では、生体内高分子中での電子移動反応の分子論的機構を明らかにすることを目的とする。このような系での電子移動の特徴は電子の供与体と受容体が離れているため、長距離(10-20 Å)の移動となっていることである。速度は、黄金律で示すことができる。本研究では、タンパク質の電子状態から導出される Green 関数を取り上げ、どのようにタンパク質の運動や電子状態が電子移動に影響を与えるのかを調べた。今回は電子移動が行われる事がよく知られているタンパク質、Azurin を取り上げた。その中でも同一の β ストランドを経由する経路と、2つの β ストランドを経由した経路での電子移動について解析を行った。Green 関数は供与体、受容体を繋ぐタンパク質の電子状態計算より導出される。しかし、このタンパク質はサイズが大きく、全系の電子状態計算は計算機資源的に非常に困難であるため、半経験的電子状態計算の AM1 を用いて電子移動に必要なアミノ酸を選択し、その選択された系に対しての計算を行った。また、その系において分子動力学計算を行い、生体内高分子の運動が電子移動反応に如何に影響を及ぼすかを調べた。分子動力学計算では AMBER を用いた。計算から得られた各トラジェクトリに対して電子状態計算を行い、それぞれ Green 関数を導出した。結果としては、電子が移動する軌道に沿った Green 関数の変化を見ると、特定の水素結合の部分で構造毎の変化が大きくなっていることが明らかとなった。また、Green 関数の符号を調べると、その水素結合の部位で違っており、つまり水素結合の電子状態が干渉が起きていることが明らかとなった。つまり、 β シートの運動により、水素結合の状態が変化し、それにより電子移動の様相に影響を与えていることが、この手法で観測することができた。

C. Kobayashi, K. Baldrige and J. Onuchic : A theoretical study of Electron transfer in protein: Influence of protein dynamics and hydrogen bonds