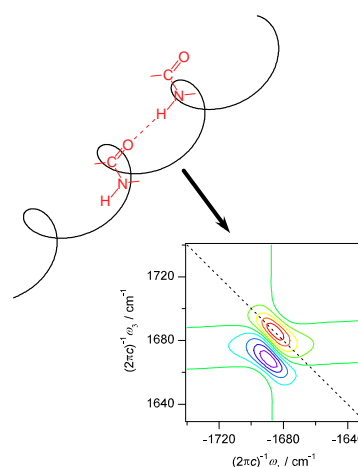


|          |                |
|----------|----------------|
| ディビジョン番号 | 3              |
| ディビジョン名  | 理論化学・情報化学・計算化学 |

|     |                  |
|-----|------------------|
| 大項目 | 1. 理論化学          |
| 中項目 | 1-2. ダイナミクス      |
| 小項目 | 1-2-13. 分光理論 (2) |

#### 概要 (200字以内)

水溶液中の蛋白質やその関連分子の2次元赤外分光には、近年多くの興味もたれている。各ペプチド基の環境（溶媒である水との相互作用など）が振動モードに及ぼす影響の取り扱いと、振動モードの動的変化の大きさと時間スケールが、現在の理論面での主な課題である。相互作用メカニズム及びパラメーターの精密化と計算の大規模化、スペクトルの的確な解析プロトコルの確立などが、近い将来に実現されることが望まれる。



#### 現状と最前線

水溶液中の蛋白質やその関連分子のコヒーレント多次元振動分光、特に2次元赤外分光には、近年多くの興味もたれている。ペプチド基に由来する幾つかの振動バンドの振動数位置および形状が、ペプチド鎖の2次構造に深く関係することは、40年以上前から徐々に明らかにされてきていたが、約10年前（1998年頃）より、これらの振動バンドを対象としたコヒーレント2次元赤外分光測定が行われるようになり、急速な進展を遂げている。これと並行して、スペクトル上の特徴を構造・ダイナミクス・相互作用と関連付けるために不可欠な、理論計算の手法も、大きく進歩してきている。

現在の理論面での主な課題としては、以下の2点を挙げるができる。1つは、各ペプチド基の環境、例えば溶媒である水との相互作用が振動モードに及ぼす影響の取り扱いである。特に、静電的環境の影響を近似的に表現するための理論モデルが複数提案されており、綿密な比較検討が行われている。もう1つは、ペプチド鎖および溶媒分子のダイナミクスに由来する、振動モードの動的変化の大きさと時間スケールである。ペプチド鎖においては、複数のペプチド基が相互作用して振動モードを構成するため、ペプチド基に由来する振動バンドの解析は、希薄溶液中の小分子の場合より遥かに複雑である。振動モードの構成自体が動的に変化する現象は、その典型例であり、主として理論面から研究が進められている。

蛋白質の機能は水溶液中で実現しており、その液体構造は動的に変化している。そこで、ペプチド基を水和する水分子のダイナミクスに関係した実測可能な量について、実験と理論計算の結果を比較検討することは重要である。一例として、水との相互作用によるペプチド基の振動数ゆらぎを挙げることができる。そのような比較検討を経たのち、理論計算の詳細を解析すれば、実際に起こっている現象への理解を深化させることができるであろう。

#### 将来予測と方向性

##### ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) 2次元赤外スペクトルの理論計算の精密化と大規模化。計算対象となる振動モードの特徴に応じて、相互作用メカニズムとパラメーターを精密化するとともに、中程度までの大きさの蛋白質を扱えるよう、計算手法を工夫しながら大規模化を図る。

(2) 2次元赤外スペクトルの的確な解析プロトコルの確立。どのような測定条件（偏光など）のスペクトルをどのように解析するのが最も的確なのか、理論的裏づけを行いながら確立する。

##### ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

(1) 多種の蛋白質を対象としたスペクトル解析への展開。上述した理論計算の精密化と大規模化、および的確な解析プロトコルの確立をもとに、実験研究者と協力しながら、多種の蛋白質への展開を行い、水溶液中の蛋白質の折れ畳み過程を含むダイナミクスへの理解を深化させる。

(2) 新しい手法への展開。理論研究が主導する形で、液相系の生体分子やその関連分子に関する新たな分光手法の考案と、理論的裏づけの確立が望まれる。

#### キーワード

・ 蛋白質・溶液・2次元赤外スペクトル・ペプチド基-水相互作用

(執筆: 鳥居 肇 )