

熱安定性が高い集合体 分子かみ合わせて開発

東京大学大学院の平岡秀一教授、小島達央助教、博士課程2年のザン・イーヤンさんらは横浜市立大学、大阪大学と共同で、分子をかみ合わせることで熱安定性が高い集合体を開発することに成功した。コミュニケーションズ・ケミストリーに掲載された。

分子は、その間で働く相互作用で自発的に集まり、自己集合体と呼ばれる構造になることがある。自己集合は、多くの物質を効率良く構築できることから材料開発の分野でも利用されている。例えば、共有結合は、原子間の距離や方向性が明確で強い結合能を持つ。

熱に強いタンパク質を安定化する因子として水素結合やファンデルワールス(vdW)力などが存在する。その集合のために働く力(分子間相互作用)でも、vdW力は最も弱い力で方向性に乏しいが、例えば、ヤモリは足と物質の表面でvdW力が働き、壁を自由に歩くことができる。しかしながら、vdW力で安定した一義的な構造を作ること、その力の弱さなどから困難だと思われていた。

vdW力の安定性は、原子間距離の6乗に反比例することから、近接すればするほどその力は強くなる。また、生命分子の構造や機能はウェットな状態で保たれており、疎水効果が大切な役割を果たしている。この疎水効果は、疎水表面を水和している不安定な水分子が疎水表面から離れた水と触れることで集合し、疎水分子間で引力のような力が働いているように見える現象だ。この効果は、疎水表面の水分子の数や疎水と表面積に比例する。

このvdW力と疎水効果を効果的に利用するには、広い疎水面積が互いに密接に接触するデザインに分子表面で作りこむ必要がある。そこで研究グループでは、指物などを作る際に釘や糊を使わないで木と木をかみ合わせる凸凹の「ホゾ」に着想を得た。歯車のような構造を持つヘキサフェニルベンゼンに、親水性・疎水性の置換基を導入し、構造が異なる4種類のホゾ(分子ホゾ・歯車状両親媒性分子)を設計した。それぞれのホゾが水中で密にかみあうように自発的に集合することで、立方体型のナノキューブ(箱型6量体)ができる。

このナノキューブの構造をNMR(核磁気共鳴分光)や、質量分析で解析し、分解温度や熱力学的なパラメータを求めて安定性との相関を見た。その結果、BMと呼ばれるナノキューブの分解温度が130度Cを超えることがわかった。このナノキューブは一辺が0.8ナノメートルで、既存の超好熱菌タンパク質よりも熱に安定であることがわかった。ナノキューブの形成に使われている分子間相互作用は、疎水効果やvdW力、カチオン-π相互作用という弱い静電力で、タンパク質の構造形成に利用されている力と同じ。さらにBM内部にある空隙を疎水分子で充填すると、分解温度が150度C以上に向し、超好熱菌タンパク質の最高分解温度148.5度Cを超えた。

今回、安定性の高い物質を、構造を工夫することで弱い分子間相互作用だけでも構築できることを見いだせた。この分子ホゾを使った新しい構造は、より多面化できることから新たな機能を持った物質を開発できる可能性がある。

東大など 弱いファンデルワールス力などでも成功