

## 学位論文及び審査結果の要旨

氏名	榎野 義輝		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博乙第 434号		
学位授与年月日	平成30年6月30日		
学位授与の根拠	学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第4条第1項及び横浜国立大学学位規則第5条第2項		
学府・専攻名	理工学府 化学・生命系理工学専攻		
学位論文題目	光照射固体NMRによるセンサリーロドプシンIおよびIIの光中間体のレチナールの構造の解明 (Structure of retinal at the photo-intermediates in sensory rhodopsin I and II as revealed by <i>in-situ</i> photo-irradiation solid-state NMR)		
論文審査委員	主査	横浜国立大学	准教授 川村 出
		横浜国立大学	教授 上田 一義
		横浜国立大学	教授 児島 長次郎
		横浜国立大学	教授 小林 憲正
		横浜国立大学	名誉教授 横山 泰
		横浜国立大学	名誉教授 内藤 晶

## 論文及び審査結果の要旨

本論文は5章から構成され、*in-situ* 光照射固体 NMR 装置の改良、および光照射固体 NMR を用いたセンサリーロドプシン I および II の光反応過程における光中間体のレチナールの構造解析について述べたものである。

第1章 序論においては微生物型ロドプシンの一つに分類されるセンサリーロドプシンに関する研究背景について示し、本研究の目的・意義について論じた。

第2章では光照射-固体 NMR の開発内容について概説し、ロドプシンへの適用について論じた。今回開発した *In-situ* 光照射固体 NMR は、マグネットの外部に置かれた光源から光ファイバーを用いてプローブ内へと光を導入し、透明なガラス製のキャップを用いて試料管内部に光を導き、マジック角回転(MAS)下においても高効率な光照射を可能にした

NMR 測定システムである。また、照射に用いる 3 種類の光源を測定中に切り替える工夫を施し、ロドプシンの研究に適用できることを示した。

第 3 章では吸収する光の波長に依存して誘引応答(正の走光性)と近紫外光に対する忌避応答(負の走光性)を示すセンサリーロドプシン I(SRI)について、光照射-固体 NMR を用いた光中間体のレチナールの構造解析と光反応過程を明らかにした成果を論じた。緑色光照射によって、正の走光性を司る M 中間体におけるレチナールの 20 位のメチル炭素の  $^{13}\text{C}$  NMR 信号を観測し、一方で青色光照射の実験によって P 中間体に由来する NMR 信号を観測した。この結果、機能発現を制御する M 中間体と P 中間体のレチナール配座は 13-*cis* 型ではあるが、レチナールのねじれなどが異なる構造であることが示唆された。

第 4 章では負の走光性機能のみを担うセンサリーロドプシン II(SRII)の光中間体のレチナールの構造解析と計算化学によるレチナールの構造評価を行った。具体的には光照射 NMR を用いて、後期中間体 (M 中間体、N' 中間体、O 中間体) の NMR 信号を区別して観測し、その反応過程を明らかにした。さらに、量子化学的な計算手法を用いた解析を行った結果、N' 中間体は 13-*cis* 配座から大きくねじれた構造を持つことが示唆された。このようねじれた構造が N' 中間体におけるレチナールとタンパク質間の相互作用に寄与することが示唆された。

第 5 章では本研究で得られた結果と結論をまとめた。

以上のように本論文は光照射固体 NMR を用いたセンサリーロドプシン I および II の光中間体におけるレチナールの構造解析と光反応過程を解明したものであり、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

