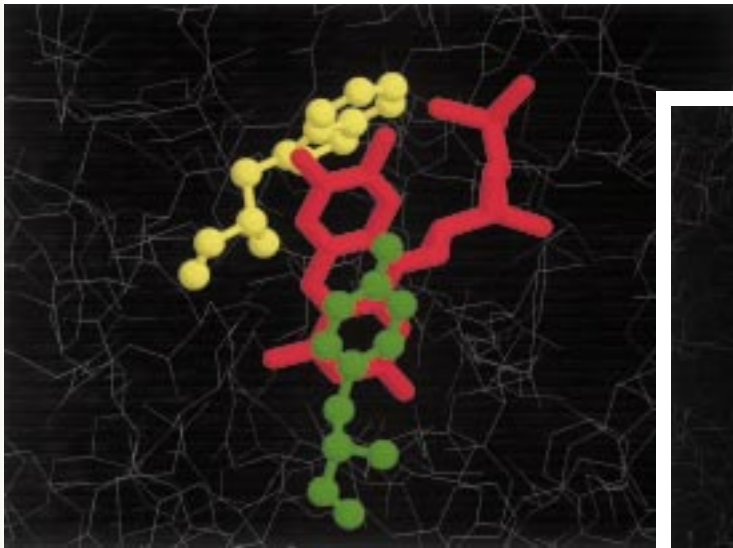


2001, Feb.

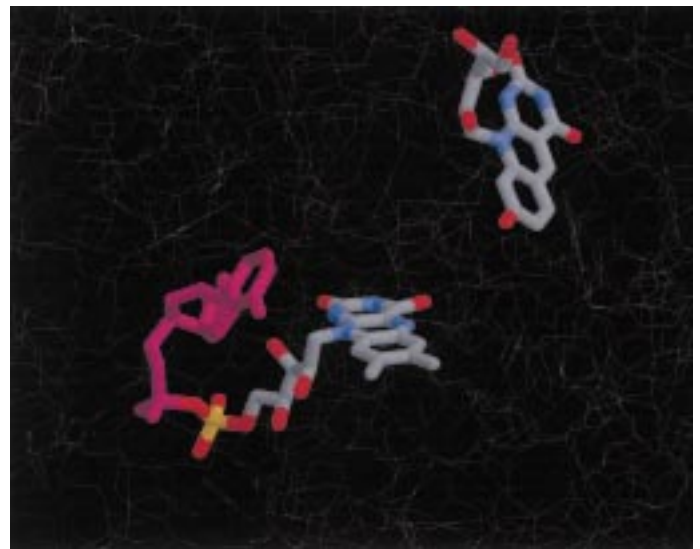
No. 155

CONTENTS

- 光応答性蛋白質および光合成反応中心モデル系超分子の光励起状態；
反応ダイナミクスとメカニズム
- 『光と陰』研究者の初夢
- (財)レーザー技術総合研究所 第28回先端技術講演会



【A.】フラビン蛋白質フラボドキシンの構造
(K.D.Watenpaugh, et al, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 70, 385 (1973)) 赤: FMN、黄: Trp-60、
緑: Tyr-98、フラビクロモフォアFMNの光吸収で励起されるイソアロキサジン環は近接したトリプファンとチロシンにサンドイッチされた状態で、これらから励起イソアロキジンへの超高速電子移動が起こると考えられる。



【B.】フラビン蛋白質 DNA Photolyaseの構造
(K.Miki, et al., J.Mol.Biol. 233, 167 (1993))
左下: FADH(フラビクロモフォアFADの還元体)
右上: F(8-ヒドロキシ-5-デアザフラビン)

光応答性蛋白質および光合成反応中心モデル系超分子の光励起状態；反応ダイナミクスとメカニズム

レーザーバイオ科学研究チーム チームリーダー 又賀 昇

はじめに

光励起に対して顕著なレスポンスを示す蛋白質およびポリフィリンを含む超分子系の光励起状態について研究を行って

きた結果について概略を簡単にまとめ、今後の展開につき主要な問題点を述べる。

次ページへつづく▶



(前ページよりつづく)

光応答性蛋白質の特異的、超高速、高効率反応

独特の高い機能を備えた複雑系である蛋白質の中で起こる超高速、高効率光反応のメカニズムの解明に向けて、(1) 視覚のロドプシン(Rh)、(2) 負の走光性を示すバクテリアの光センサー蛋白質であるPhotoactive Yellow Protein(PYP)および(3) フラビン蛋白質(Flavoprotein, FP)について、主としてfsレーザーによる蛍光のup-conversion測定により光励起状態のダイナミクスを調べてきた。このうちRhとPYPは蛋白質中で光励起されるクロモフォアが、超高速異性化を行う典型的な光生物反応系であるが、FPは、大部分光とは関係なく生体内で重要な働きをしている酵素蛋白質である。

光生物反応でFPが重要な役割

光生物反応でFPが重要な役割をしていると思われる例の一つは、生物のDNAが紫外線によって損傷を受けピリミジンダイマー(PyD)が生成した場合に、それを光反応により修復する酵素蛋白質(DNA Photolyase)であり、この蛋白質はフラビンクロモフォアFADの還元体FADHとその他にももう一つのクロモフォアF'を持ち、F'は光吸収による励起エネルギーをFADHに移動し(light harvesting)励起FADHからPyDへの電子移動によりPyDは分解し回復すると考えられている。生物にとって根源的に重要な要素であるDNAは比較的損傷を受けやすいが、それを修復する機能が備わっており、そこでFPが重要な役割を果たしているのは極めて興味深い、メカニズムの詳細についてはまだ検討の必要があると思われる。

光応答性蛋白質についての主な結果

われわれが現在までに調べた数種のFPでも光励起によって起こる反応は、励起クロモフォア分子と近傍の芳香族アミノ酸残基との間の超高速電子移動によることが明らかになった。

光応答性蛋白質についての主な結果は、

- (a) Rh、PYP、FPIいずれの場合も超高速初期反応は主として励起FC(フランク・コンドン)状態から蛍光(FI)状態への移行直後の振動非緩和状態から起こっている可能性が極めて大きいことが明らかになったことである。これは超高速光反応に対する蛋白質環境場の効果が絶大であることを示し

ている極めて興味深い重要な結果である。

- (b) この蛋白質環境場効果の重要性については、PYPの場合に遺伝子操作による数種の変異体についての研究で確認した(野生種の場合が環境場は最適化されており、変異体では劣化する)。

- (c) PYPの場合に温度効果を調べ超高速barrierless反応と活性化を要するおそい反応とが存在することを明らかにした。これらの結果に基づいて、以下のような点について研究を行う。

fs蛍光ダイナミクス測定の時間分解能を高め、励起FCからFI状態への超高速過程をより詳細に調べる。

RhでもPYPのように活性化を要するおそい反応があるかどうかを蛍光ダイナミクスの温度効果で調べる。

数10fsの超高速電子移動消光を示すFPであるリポフラビン結合蛋白質(RBP)と似た構造を持つフラボドキシン(FD)についても調べ、RBP、FDおよびその他数種のFPについて温度効果の測定を行いbarrierlessかどうかを確認する。PYPのクロモフォアに近接した環境場だけではなく、種々の異なった部分の改変の効果も調べ、蛋白質環境場の本質を明らかにしたい。

PYPの光反応サイクルにおいて、初期の超高速過程に続く、よりおそい過程(tr-cis光異性化、クロモフォアへのプロトン付加、解離とcis-tr異性化など)には蛋白質のより広い範囲の構造ゆらぎと変化を含むと考えられ、ns-ms領域の過渡吸収、ホールバーニング、蛍光分光とその温度効果の面からも蛋白質環境場の本質にせまる。

光合成反応中心モデル系超分子における超高速電子移動

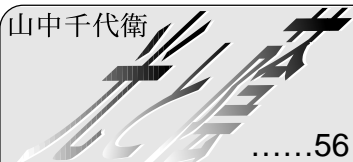
溶液中における光誘起電子移動現象については、数十年にわたって、分子間およびD(Donor)-A(Acceptor)超分子系やポリフィリンを含む光合成反応中心モデル系などにつき、その基本的メカニズムの解明に関する先駆的研究により、これらの分野の開拓と確立を行ってきた。しかし、溶液中の光電子移動反応もD、A間でcomplex生成とそれに続く電荷分離を経て進む場合や、生体光合成反応中心やその他の蛋白質内の近接D、A間の強い相互作用を経る反応は標準的なMarcus理論などで簡単に説明するのは困難な場合もあり、強い相互作用の場合のシス

テーマティックな研究が必要と考えられる。そのような見地から、ポルフィリン(D)とイミド化合物(A)を直接結合した一連の強い相互作用の系について、ポルフィリンのS₂励起状態からの超高速電荷分離ダイナミクスについてfs蛍光分光により調べ、そのエネルギーギャップ則における逆転効果の明確な観測、高粘性極性溶媒における溶媒の緩和ダイナミクスの効果が

見られないなどの興味ある重要な結果が得られ、現在、そのさらなる展開に向けて研究を進めている。

七田芳則博士、神取秀樹博士(京大理、Rh)、徳永史生博士(阪大理、PYP)、今元泰博士(奈良先端大、PYP)、田中文夫博士(三重看護大、FP)、大須賀篤弘博士(京大理、D-A超分子系)のご協力に感謝する。

山中千代衛



研究者の初夢

21世紀の幕開け、各人それなりの覚悟が求められる。時代がとうとうと変わり始めたのだ。叡智を持って未来を見据えねばならない。

「100年先を夢見る人は気違いといわれる。50年先を読む人は報われない。10年先を先取りする人が成功するという。さてどうするか、世の中は極めて流動的だ。ジャーナリズムはその典型、大東亜戦争を聖戦とたたえた新聞が、今や侵略だと叫んでいる。石油危機の1970年代核融合へ熱を上げたメディアは、核融合エネルギーに今日まったく無関心。

果たして21世紀のエネルギーは大丈夫か。石油はやがてつきる。原子力は核分裂生成物の処理に困ること火を見るより明らかだ。太陽光ではマイナーすぎる。いずれ核融合頼みの時代が来る。浮気なメディアはこれに気付かぬふりをして、ITだ、宇宙だ、バイオだと浮かれている。それにつられて核融合研究者が日和るのは情けない。

未来のエネルギーのため核融合研究は七たび生まれ変わっても実現するという決心が大事。そのような火の玉研究者がこのテーマを解決するのである。それにしても今の逆境では、とくに知恵が必要だ。

各人がバラバラに挑んでは目的達成は覚束ない。メンバーの総意を結集し、賢明な戦略が不可欠である。これにはリーダーシップが求められよう。烏合の衆では戦にならない。

目標は核融合エネルギーの実証である。それに向けて一里塚、マイルストーンを設定しよう。数値目標のある研究工程表を作る必要がある。その裏付けに研究資金がいる。50年という長期の研究を覚悟するのだから、自助のガッツが要求される。やや古めかしいが六公四民を提唱したい。六公はレーザー核融合研究である。激光 号の誓で戦う。四民は自主研究、誓の外でレーザー応用による技術開発を進める。この方策を採用すれば、前衛と後衛を配したレーザー核融合の長期研究体制を自力で構築することができる。科学技術基本計画で、すでに17兆円5ヵ年計画が実施され、次に24兆円5ヵ年計画が始まろうとしている。まさにレーザー研が保有するシーズを社会のニーズに結びつけ産業振興を図りながら核融合研究を遂行する契機が存在するのだ。そのとき必要な媒体として、(財)レーザー技術総合研究所が控えている。互いに協力の手筈を整えよう。

とにかく、国から核融合のために与えられる資金だけで研究をやりたいという固定観念を克服し、柔軟な思考で自ら競争的研究費を獲得するのだ。世界に誇るレーザー技術、ベレット加工の能力、高密度プラズマのアブレーション、計算機シミュレーションの技法などなどシーズは山ほどある。眠らせるには惜しい知的資源である。欠けているのは外向きの意欲だ。天は自ら助くる者を助く。人類の希望、核融合研究にかくして50年の長期展望が開かれる。

【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】

(財)レーザー技術総合研究所

第28回先端技術講演会

レーザー技術総合研究所では広く一般の方々を対象にレーザー及びレーザー応用の普及啓蒙活動の一環として、定期的に先端技術講演会を開催しております。

この度、最近その開発が注目されております「有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子の現状」と題して、第28回先端技術講演会を開催いたします。

有機EL素子は、1987年のイーストマンコダックにおける面状発光の実験に端を発し、数10ナノメートル以下の薄膜化、積層化により、高効率、高輝度化が進み、近年、携帯端末用ディスプレイとして実用化され、今後一層の市場拡大が見込まれています。また、直流低電圧駆動が可能であり、白色光から赤、緑、青の単色光まで色の自由度が高いため、次世代のデバイスとして大きな期待が持たれている素子であります。

本講演では、その第一線で活躍されておられる大阪大学 城田靖彦教授を講師にお迎えして、材料創成から機能素子、低分子材料から高分子材料など、これまでの有機EL素子の発展と研究の現状について紹介していただきます。

多数のご参加をお待ちしております。

日時 2001年3月12日(月)14:00～16:00
場所 千里ライフサイエンスセンター 5階
 サイエンスホール
 (豊中市新千里東町1-4-2 TEL06-6783-2010)
主催 (財)レーザー技術総合研究所
共催 (財)製造科学技術センター フォトンセンター
テーマ 「有機エレクトロル
 ミネッセンス(EL)素子の現状」
講師 大阪大学大学院 工学研究科物質化学専攻
 教授 城田 靖彦

参加費 無料

定員 80名

申し込み方法

参加ご希望の方は、連絡先の会社名、郵便番号、住所、TEL・FAX番号、参加者の氏名、所属・役職をご記入のうえ、下記までFAXかE-mailにてお申し込み下さい。



申し込み・問い合わせ先

(財)レーザー技術総合研究所 総務部 森山
 〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4
 TEL(06)6443-6311 FAX(06)6443-6313
 E-mail: moriyama@ilt.or.jp

掲載記事の内容に関するお問い合わせは、編集者代表
 藤田雅之(TEL&FAX:(06)6879-8732,E-mail:m Fujita@
 ile.osaka-u.ac.jp)までお願いいたします。