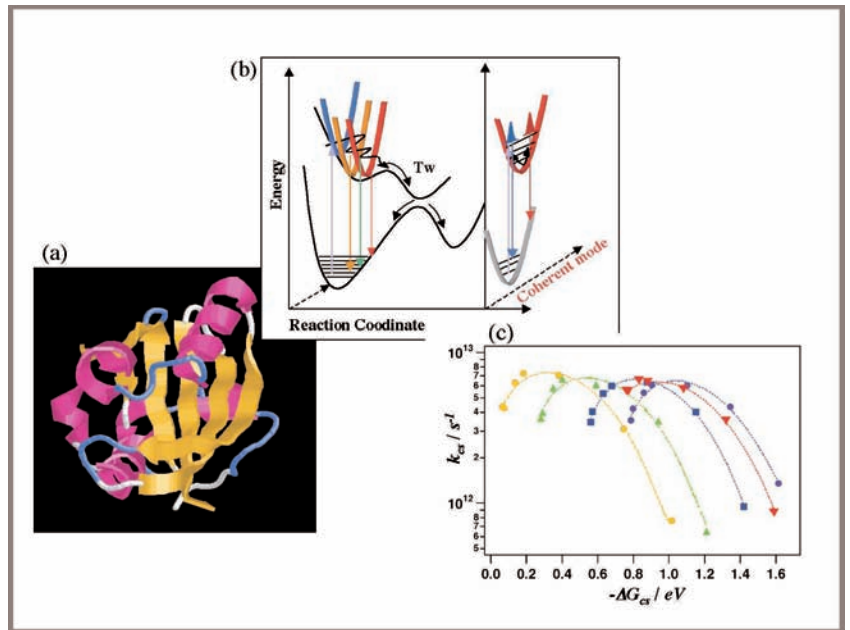


**CONTENTS**

- 光応答性蛋白質およびZn-ポルフィリン(ZP)電子受容体(A)超分子(ZP-A)系の光励起ダイナミクスとメカニズムの解明
- 『光と蔭』Alternativeについて
- [ 水素生成 ]
- レーザーと太陽光で電気供給の未来を変える

**【図】**

- (a) PYPの立体構造(X線結晶構造解析の結果に基づく)
- (b) PYPの励起クロモフォアの反応座標ダイアグラム。励起クロモフォアのtwistingおよびそれとcoupleしたcoherentな振動のimage。Rhの場合も類似のダイアグラムで表せる。
- (c) ZP-A超分子(A:一連のイミド化合物)の $S_2$ 状態からの電荷分離反応( $ZP^*-A \rightarrow ZP^+-A^-$ )の種々の溶媒中における速度定数 $k_{CS}$ の実測値の自由エネルギーギャップ $-G_{CS}$ への依存性。  
 溶媒: :MeCH, :Tol, :THF, :EtOH, :ACN。図中の点線は実測値をできるだけ平均化して結んだもの。



## 光応答性蛋白質およびZn-ポルフィリン(ZP)-電子受容体(A)超分子(ZP-A)系の光励起ダイナミクスとメカニズムの解明

レーザーバイオ科学研究チーム チームリーダー 又賀 昇

問題の一つは凝縮系のbarrierlessでcoherentな光化学反応  
 光応答性蛋白質に関連した重要な問題の一つは、凝縮系の光化学反応で、光励起エネルギーを有効に利用してbarrierlessでcoherentな超高速、高効率の反応をさせることができれば、極めて有用な光反応系の設計につながるが、通常極めて高速の無輻射失活のため困難である。しかし、生体系の蛋白質内ではそれに近い反応が実現している例があり、それがいかにして可能かという問題の解明が極めて重要である。現在われわれが、超高速レーザー分光によって研究している光応答性蛋白質として

は、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PYP( Photoactive Yellow Protein )<sup>1)</sup>、視覚のRh( Rhodopsin )<sup>2)</sup>および光生物反応系ではないが同様に顕著な光応答性を示すFP( Flavoprotein )<sup>3)</sup>等である。これらの超高速反応は、光吸収により励起されるクロモフォアとその周囲の蛋白質環境場を含む数ナノメートルスケールのPNS( Protein Nanospace )で起こっており、PYPとRhでは反応はtr-cisおよびcis-tr異性化であり、fsレーザー分光で測定している蛍光の超高速減衰過程は、異性化の中間体であるねじれた状態(Tw, 図(b)のimage参照)の生成に対応している。FPの場合には、クロモフォアのイソアロキサ

次ページへつづく▶



ジンを光励起すると近傍のアミノ酸残基のトリプトファンやチロシンからの超高速電子移動による蛍光の超高速減衰過程がPNS中で起こっている。

PNSの秩序ある構造がいかに重要か

PYPの場合のクロモフォアは脱プロトン化p-coumaric acidのチオエステルの所で蛋白質と共有結合で固定され、脱プロトン化によるフェノレートアニオンの部分はPNS中でアミノ酸残基との水素結合networkで固定されており、この状態からチオエステル結合のflippingによるTw状態の超高速生成が光励起によって起こり、mutationによって水素結合networkを弱めたり、一部破壊したり、クロモフォアが結合している蛋白質の部位の近くのアミノ酸残基をよりflexibleなものに変えたりしてPNSの構造をよりルーズに、無秩序にするほど光励起によるTw状態生成は遅くなり蛍光の減衰が緩やかになることをfs蛍光ダイナミクスの定量的測定によって世界に先駆けて明らかにし、PYPの光センサーとしての機能にとってPNSの秩序ある構造がいかに重要かを示した。さらに、PYP、PYP mutantsおよびRhのfs蛍光ダイナミクスの波長依存性の詳細な測定により、蛍光スペクトルの両端で初期減衰が速くなっていることが分かった<sup>1, 2)</sup>。これは図(b)のimageで示したように、励起FC(Franck-Condon)状態からF(Fluorescence)状態へのconversion直後にはcoherentな振動エネルギーは保持されており、減衰の初期に若干顕著にdampingが起こるためと考えられる。そこで、PYPおよびmutantsの場合に装置の時間分解能を若干高めた測定を行った結果、実際に超高速蛍光減衰曲線にcoherentな振動( $\nu_1 \sim 140\text{cm}^{-1}$ と $\nu_2 \sim 50\text{cm}^{-1}$ の2種類)が付随していることをはじめ示した<sup>1)</sup>。 $\nu_1$ はPYPおよび種々のmutantsを通じてほとんど一定であるが、 $\nu_2$ はmutationによるPNSの無秩序さの程度によりかなり変化する。また蛋白質を変性させた場合には、unfoldした状態でクロモフォアは完全に無秩序な環境場にさらされ、coherentな振動は、 $\nu_1$ 、 $\nu_2$ ともに完全にdampし観測できない。これらの振動、特に $\nu_1$ の振動モードを明らかにするため、 $100 \sim 300\text{cm}^{-1}$ の共鳴ラマンスペクトル測定と $S_0$ および $S_1$ 状態におけるnormal modeの分子軌道法による計算等を行った結果、 $\nu_1$ はクロモフォアのout of planeの振動 $\gamma_{16}$ であり、恐らくクロモフォアのTw状態生成のためのチオエステル結合のflippingをstartさせる役割をしているのではないかと考えられる。以上のようにPYPはPNSの超精密な機構によって働くナノスケールの光センサーであり、現在クロモフォアを若干異なったものに入れ替えたPYP analogue系その他を含めて研究をさらに大きく発展させつつある。これらはすべて世界に先駆けて行っているもので、国際的にも高く評価されており、2003年7月初旬にパリで行われた第6回Femtochemistry会議にお

いて招待講演を行い、大きなresponseがあった。

ポルフィリン化合物は分子デバイス等の構成要素として重要一方、ポルフィリン化合物は、光化学、光生物反応等の光に関係した自然科学の広汎な領域にわたって極めて興味深い重要な系であり、バクテリアや植物の光合成反応中心のモデルである分子デバイス等の構成要素として重要である。筆者は、このようなモデルや分子デバイスの基礎である光励起状態での電荷移動とそれに関連した種々の分子間相互作用の本質を解明するためのエキサイプレックス(EX)化学の開拓と確立を世界に先駆けて行い国際的なリーダーとして大きく貢献してきた。そのいくつかの中心的テーマは、(a)励起分子の電子構造と蛍光スペクトルの溶媒効果に関する最初の理論式の提出とその実験的証明(1955)(b)溶液における光誘起電荷分離反応と生成ラジカルイオン対の再結合反応メカニズムの解明(1966-2003)(c)分子内EX系の高速ないし超高速レーザー分光による研究と光合成反応中心モデルへの展開(1970-2003)等であるが、これらが真に開拓的、独創的なものであることは、ノーベル化学賞受賞者のPorter教授の業績を記念して設けられたPorter賞を1996年にIUPAC光化学国際会議で受賞したことや2002年にアメリカ化学会のJ. Phys. Chem. 誌より、N. Mataga Festschriftを贈呈されたこと等からも明らかである。この1950年代からその開拓と確立を行ってきたEX化学の研究は非常に基本的なものであるが、その最も基礎的な所で、いまだによく解明されていない問題があり、それについて特別にデザインして合成されたZP-A超分子系を用いたfs蛍光分光測定による研究で解明を行いつつあり<sup>4)</sup>、ここでは字数の制限の関係で詳細は省略するが、従来から解明不十分であった電子移動反応のエネルギーギャップ則(EGL: energy gap law)に関する問題点を完全に明らかにし、さらに従来の研究では不可能であった問題点を明らかにして新しい反応メカニズムに関する分野を開拓しつつある。これについては国際的にも高い関心が持たれており、2003年7月下旬にわが国で開催された第21回国際光化学会議(ICP21)で招待講演を行い参加者から強いresponseがあり、またICPのみならずFemtochemistry VIにおいてもヨーロッパのこの方面に関心を持つ人々と討論し高い評価を受けた。

微量のエタノールの特異的水素結合で

ZP-Aの光誘起電子移動のコントロール

光応答性蛋白質PYPの超高速、高効率光誘起twisting反応がPNS中でクロモフォアとアミノ酸残基との間の特異的な水素結合相互作用等によってコントロールされた状態で進行しており、遺伝子操作でPNS構造を無秩序にすると反応は非常に遅くなることを最初に述べたが、ZP-A超分子系の光誘起電子移動の場合にも、エタノール(EtOH)とR-OH)溶媒中では通常の極性

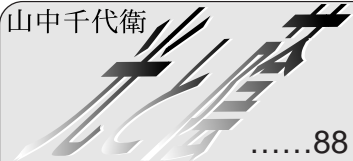
溶媒テトラヒドロフラン(THF)、アセトニトリル(ACN)や無極性溶媒メチルシクロヘキサン(MeCH)中とは異なり、電荷分離反応、 $ZP^+ \cdot A^-$ の速度定数のEGLが特異的水素結合相互作用、 $ZP \cdot A \cdots H-O-R$ により大きく変化し(図C参照) normal regionがほとんどみられなくなる。さらに無極性溶媒中で(蛋白質のPNS中の環境は無極性溶媒中に近いと考えられる)微量のエタノールを加えた場合には特異的な水素結合効果はより顕著になり、ZP-A超分子系の光誘起電荷分離の $k_{CS}$ を微量のエタノールの特異的水素結合でコントロールできるという興味深い結果を見いだした。光誘起電子移動反応の媒体効果の種々の面については筆者等が1950年代から先駆的研究を行ってきた問題であるが、このZP-A系の結果から光応答性蛋白質との関連も含めて新しい展開が進行している。

上述の研究は、大須賀篤弘博士(京大理、ZP-A超分子系)、徳永史生博士(阪大理、PYP)、今元泰博士(奈良先端大、PYP)、七田芳則博士(京大理、Rh)、神取秀樹博士(名工大、Rh)、田中文夫博士(三重看護大、FP)との共同研究によるものであり、ご協力に感謝する。

#### 参考文献

- 1) (a) N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, Y. Imamoto, F. Tokunaga, J. Phys. Chem. B104 (2000) 5191; (b) N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, Y. Imamoto, M. Kataoka, F. Tokunaga, Chem. Phys. Lett. 352 (2002) 220; (c) N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Hamada, F. Tokunaga, Y. Imamoto, M. Kataoka, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 2454.
- 2) H. Kandori, Y. Furutani, S. Nishimura, Y. Shichida, H. Chosrowjan, Y. Shibata, N. Mataga, Chem. Phys. Lett. 334 (2001) 271.
- 3) (a) N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, F. Tanaka, Y. Nishina, K. Shiga, J. Phys. Chem. B104 (2000) 10667; (b) N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, F. Tanaka, N. Kido, M. Kitamura, J. Phys. Chem. B106 (2002) 8917.
- 4) (a) N. Mataga, H. Chosrowjan, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Kikuzawa, T. Okada, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 12422; (b) N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, Y. Shibata, N. Yoshida, A. Osuka, T. Kikuzawa, T. Okada, J. Phys. Chem. A106 (2002) 12191; (c) N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, N. Yoshida, Photochem. Photobiol. Sci. 2 (2003) 495; (d) N. Mataga, S. Taniguchi, H. Chosrowjan, A. Osuka, N. Yoshida, Chem. Phys., in press.

山中千代衛



.....88

## Alternativeについて

10月10日衆議院が解散になり、3年半ぶりに国の将来を占う改革のあり方を民意に問う選挙戦が展開されている。自民党と民主党がそれぞれ政策を競い合うマニフェストを公表し、きびしい鏝迫り合いを演じている。二大政党がまこと長らく待望されていたAlternativeを競い合う総選挙になった。久しぶりに新聞、テレビも活気づいてニュースに取り上げ、国民の興味と関心をもり上げている。

自民党が政権を独占し、長らく野党は批判政党に安んじてきたが、今回ばかりは双方ともやる気十分の意欲をもちし政権を競っている。民主日本にとっても誠に喜ばしいことである。

世の中においてAlternativeが存在することは何としても必要な条件でなかろうか。このことにより相互に緊張感が生まれ、責任と能力が問われることになる。

研究においても同様である。人類の未来がかかるエネルギー開発に大切な核融合研究にITERで代表される磁気閉じ込め核融合とレーザーを用いる慣性閉じ込め核融合が存在し、互いにAlternativeとして補い合っている。特にクリティカルパスが互いに異なることは、核融合が人類の希望としてぜひ実現しなければならないゴールだとすると、このAlternativeの重要性はいや増すのである。

原子炉の核燃料廃棄物の処理についても、長寿命の核種を消滅させるために陽子ビームを用いるか、レーザースーパーキャピティーによる線を用いるかなどもAlternativeの関係にある。研究課題が重要であればある程両者を対比しつつ進めることが不可欠となる。勿論研究開発の最終段階では成果により最適な結果を採用すべきことは言うまでもない。

研究の先端を走る先進的立場は不断の競争とそれを克服する努力によって支えられているのだ。

これに反し後進的姿勢では外国で確立した方式を導入する単一路線をとるのが常道である。

わが国は長らくこの後者の方式に身を委ねて産学官とも安逸を貪ってきた憾みがある。Alternativeを対比しつつ、新しい路線を開拓するという努力はどの分野でも求められなければならない。これが先進国というものだ。

【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】

## [ 水素生成 ]

## レーザーと太陽光で電気供給の未来を変える

レーザー技術総合研究所 主任研究員 今崎一夫

## 石油の埋蔵量

20世紀は石油の時代と言われた。日経には石油危機から30年という記事が載っている。30年前石油の埋蔵量は30～40年であると言われていた。その時学生だった私も21世紀初めには核融合を実現しなくては人類により深刻な未曾有の危機が訪れるのではないかと思い、核融合研究に励んだことを思い出す。

しかし現在にいたってまだ石油は当面ある。今後30年もたつと石油生産量は減りはじめるかもしれない。しかしその時点でもオイルサンドやタールシェルが大量にあり、十分その穴埋めが可能である。石炭やメタンハイドレートまで考えれば、天然エネルギー資源はまだ枯渇することはない。これらは価格は少し高いが石油の代替として用いた場合、経済に及ぼす影響は数%程度だそう。気温も上がらない。むしろ21世紀の後半には下がるという予測もある。このような本が出版されている。『環境危機をあおってはいけない』である。

## より便利なものを使いこなす

この主張が正しいかどうかは別にして、その中で非常に面白いことを述べている。「石器時代が終わったのは石が無くなったからではない」という言葉である。より便利なもの=金属を人が使いこなせるようになったからである。これは全く正しい。この観点に立つとわれわれは何をすれば良いか答えが出てくる。石油に代替する、より理想的なエネルギー源とその変換方法の開発がそうである。これに当てはまるエネルギー源としては核融合と太陽エネルギーがある(もともと太陽エネルギーも核融合エネルギー)。これらは極めて長期にわたり永続的に利用が可能であり環境負荷が小さい。またコストもかなり低くなると予想でき、人類の活動を十分サポートできるエネルギー量を賄うことができる。これらのエネルギーを電力や水素に換えて分散的にかつ集中的に使い分けるのが理想的だ。アメリカは戦略上の理由もあるが2020年に石油の利用を半減させ、水素社会への移行を目指している。共和党から政権が替わると分らないが。

## いかに効率よく水素を生成するか

水素を生成すること自体は実に容易である。水の電気分解は

戦前から研究されてきた。しかし電気分解もそもそも発生に関与する電気のオリジンが問題となる。ここでいかに効率よく環境負荷も含めて経済的に生成するかがカギとなる。現在の太陽電池方式は高価で将来的なコスト低減がどこまでいくかは不明である。

## 太陽光励起レーザーで水素を生成

レーザー総研が研究しているのは太陽光をコヒーレントな光に換えこの光化学的な反応を利用した方式である。このもっともよく知られた例が光合成である。これは水と二酸化炭素で炭水化物を作る。この過程で水から水素を生成している。

われわれは太陽エネルギー利用の考えに基づき、太陽光励起レーザーの研究を行っている。太陽光励起レーザーの効率は実験的に30%に達している。理論的には40%近くが可能である。この光は当然コヒーレント光でありスペクトルの集中性が高い。これを利用すれば高効率の人工光合成の可能性が期待できる。現在太陽光励起レーザーのコンポーネントはまだ高く太陽電池と同額であるが、この方式が確立し大量生産になれば極めて安価になるものと考えられる。この方式では材料的には特殊なものや高度な結晶などは用いない。また軽量で安価であるので各家庭に分散したり、休耕田を利用したり、日本の経済的水域内の南海上にシステムを漂わせてそこからの水素回収を定期的に行うといった利用方式も可能である。

## コストは宇宙開発にも関連

当然太陽光励起レーザーは地上でなく宇宙に設置した方が10倍ほど利用率は高くなる。この方式は宇宙への打ち上げコストが10倍の利用率とバランスを取ることができるかどうかによる。これらについては宇宙開発に大きく関連付けられる。またレーザーの宇宙から地表への伝送も大きな問題であるが、地上から宇宙に向かって照射・集中するよりははるかに容易である。これらは現在三菱総合研究所に設置された宇宙レーザー利用の委員会により検討がすすめられている。

最終的には日本の自動車や発電機のかなりの部分に水素を経済的に供給できればよい。経済性は光反応の効率と生成システムコストに関連している。われわれの進めている研究はこの点を明らかにすることがテーマである。