

2007, Nov.

No. 236

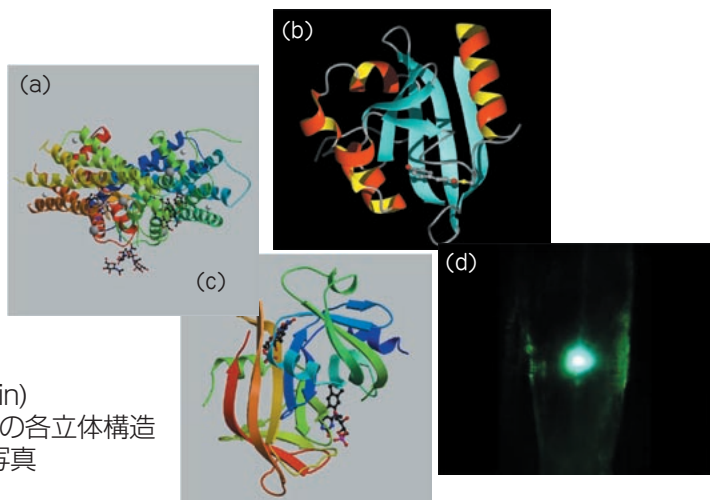
レーザー・クロス CROSS

CONTENTS

光機能性蛋白質の超高速反応：
そのメカニズムとダイナミクス
International Conference
on Photochemistry(ICP2007)へ参加して
【光と蔭】SPRING-8供用開始10周年記念式典
200W級太陽光励起YAGセラミックレーザー発振装置の公開

【図】光応答性蛋白質

(a)ロドプシン(PDBj: ID1f88)
(b)PYP(Photoactive Yellow Protein)
(c)FMN結合蛋白質(PDBj: ID1flm)の各立体構造
(d)PYP単結晶のレーザー照射時の写真



光機能性蛋白質の超高速反応： そのメカニズムとダイナミクス

レーザーバイオ科学研究チーム 谷口誠治、コスロービアンハイク、又賀 昇

■はじめに

我々レーザーバイオ科学研究チームは、発足当初よりフェムト秒パルスレーザーを用いた超高速分光技術により、化学、生物分野における光機能メカニズムに関する研究を進めてきた。本研究所の創立20年に際し、本稿においてこれまでの主な研究についてまとめる。

■視覚機能を担う蛋白質

～ロドプシンとPYP～

視覚は生体の光機能の中でもよく知られているものであるが、目の中には光を検知する蛋白質が存在しており、光吸収によりその構造を変え、それをシグナルとして脳へ送っている。我々はこのような機能を持つ蛋白質の光初期反応メカニズムを観測するため、牛の目から抽出したウシロドプシン、および光から逃げる性質を持つバクテリアに含まれる蛋白質PYP(Photoactive Yellow Protein)について、そのフェムト秒蛍光ダイナミクスを観測した。その結果、構造や発色団(光を直接吸収する分子)が異なるにも関わらず(図1)、それらの光初期反応過程(発色団の光異性化)は、寿命約200fsという超高速の過程を含む高速(高効率)反応である事や、溶液中の光化学反応で通常見られるような溶媒和効果が見られない事等、その挙動に共通点が多く見られる事が明らかとなった[1][2]。更に温度効果や蛋白質の一部を改変し構造を変化させた試料(ミュータント)の観測、発色団の光励起状態の分子

振動モードの同定等一連の研究から、反応速度(効率)は野生種が最も優れている事[3]、発色団の光励起状態では異性化反応に有利な分子振動モードが誘起され高速の異性化反応を引き起こす要因の一つとなっている事[4]等の新たな知見を見いだした。これらは蛋白質が分子レベルの精密な機能制御を行っている事を示す良い例である。

■酸化還元反応を制御する蛋白質

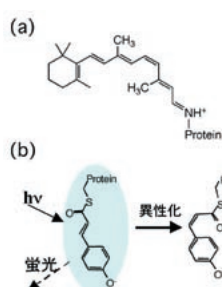
～フラビン蛋白質の電子移動～

フラビン蛋白質は多くの動植物や微生物中に含まれ、生体内での酸化還元反応や電子輸送等の重要な役割を担っているが、光励起によっても電子移動反応を引き起こす。この事実は、この蛋白質が生体内での電子移動のメカニズムを解明するためのモデルとなりうる事を示している。我々は種々のフラビン蛋白質(フラボドキシン、リボフラビン結合蛋白質、FMN(フラビンモノヌクレオチド)結合蛋白質等)の光初期反応を観測した。その結果、これらの蛋白質は光励起により発色団近傍のアミノ酸(チロシンやトリプトファン)から発色団(イソアロキサジン)(図2)への超高速電子移動が起こり、その寿命は蛋白質の種類により160fsから10psまで変化する。この電子移動速度の変化は発色団とアミノ酸間の分子間平均距離との相関を示しており[5]、その理論的な解析により生体内電子移動の本質に迫りつつある。

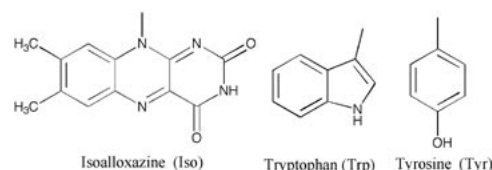
次ページへつづく▶

■蛋白質結晶の光初期反応 ～顕微分光による観測～

X線結晶構造解析は、その機能と深く関与している蛋白質の立体構造を観測する有力な手法として一般化しつつある。しかしながらこの測定には結晶試料を用いる必要があり、結晶状態における蛋白質の構造や機能が生体内や凝集系と同様であるかどうかの検証は十分に行われていない。我々はこの問題に対し光学顕微鏡とフェムト秒蛍光計測法を組み合わせた計測システムを新たに自作し、蛋白質微結晶の光初期反応ダイナミクスを観測し凝集系との比較を行った。PYP単結晶



【図1(左)】(a)ロドプシンの発色団(レチナール) (b) PYPの発色団(p-クマル酸)と光初期異性化



【図2(右)】フラビン蛋白質の発色団(イソアロキサジン)と電子移動に関わるアミノ酸(トリプトファン、チロシン)

の場合反応過程に大きな違いは見られなかったが、フラビン蛋白質(FMN結合蛋白質)の場合には電子移動速度が1/20以下にまで低下するという結果を得た。この要因として、結晶状態と溶液中での蛋白質構造の変化や、蛋白質周囲の水分子の影響等が考えられる[6]。

この研究において開発した顕微分光システムはこれまで困難であった微小領域でのフェムト秒反応過程の計測を可能にしたものである。今後装置改良を含め、その応用範囲を広げてきたいと考えている。

参考文献

- [1] H. Kandori, Y. Furutani, N. Mataga et al, Chem. Phys. Lett., **334** (2001) 271
- [2] N. Mataga, H. Chosrowjan, et al, J. Phys. Chem. B, **104** (2000) 5191
- [3] N. Mataga, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, Phys. Chem. Chem. Phys. **5** (2003) 2454
- [4] H. Chosrowjan, N. Mataga, et al, J. Phys. Chem. B, **108** (2004) 2686
- [5] F. Tanaka, H. Chosrowjan, S. Taniguchi, et al, J. Phys. Chem. B, **111** (2007) 5694
- [6] H. Chosrowjan, S. Taniguchi, N. Mataga, et al, J. Phys. Chem. B, **111**, (2007) 8695

REPORT

International Conference on Photochemistry (ICP2007)へ参加して

レーザーバイオ科学研究チーム 谷口誠治

■ICP2007がケルン(独)で開催

2007年7月29日～8月3日にケルン大学(独、ケルン市)にて開催された、XXIII International Conference on Photochemistry (ICP2007)に参加した。今回の開催地であるケルンはライン川中流の河岸にあり、その起源は古くローマ帝国の時代にまでさかのぼる。またケルンは歴史的宗教建造物であるケルン大聖堂があることで知られ、ケルン中央駅のまさに目の前に位置している。今回列車により市内に入った私は駅を出てすぐその出迎えを受け、その大きさに圧倒された。会場のケルン大学は市の中心部から南西約3kmの所にあり、学生数約40,000人を数えるドイツでも最も大きな大学の一



【写真1(左)】ケルン大聖堂 【写真2(右)】発表会場の様子(ケルン大)

つである。期間内は夏期休暇中ということもあってか、学生らしき姿は少なく、構内は非常に静かであった。

本会議は主として光に関する化学、物理、生物過程について議論する場として2年に一度開催されており、1962年の初開催から今回で第23回を数える。また本会議は光化学関連分野では最も大きな規模の国際会議の一つで、今回も世界37カ国から500名以上の研究者が集まり、口頭発表約120件、ポスター発表約400件の研究報告が行われた。

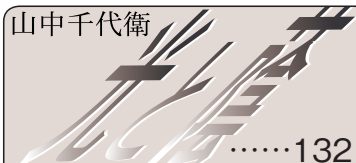
■多岐に渡る研究報告

口頭発表は、単一分子分光、理論光化学、フェムト秒(バイオ)化学、光電子移動およびエネルギー移動過程、量子ドット、光触媒、水のダイナミクス、光活性生体分子等、関連研究として21のトピックが設定され、3つの会場で同時進行という形で行われた。またポスター発表はセッション終了後の夕方から2日に分けて行われた。いずれの報告も興味深いものであったが、中でも、ガン等の生体中の悪性細胞を選択的に殺す医学的手法(photodynamic therapy)への応用を目指した、光増感による一重項酸素の発生手

法(Inperial大(英)、Ramon Llull大(西)、静岡大他)および顕微レベルでの一重項酸素の直接検知(Aarhus大(デンマーク))に関する研究や、3次元構造を持たせたゼオライト中に有機LEDにも使用できる赤、緑、青の三種の色素分子を順番に注入することで段階的に光エ

ネルギー移動を引き起こし、いわゆる光合成における太陽光捕集システムを構築しようとする研究(Berne大(スイス))、同様に作成したものをバクテリアに結合させ、一種の光バイオセンサーとして利用しようとする試み(W.Wilhelms大(独))等の報告は、光化学の応用

山中千代衛



SPring-8供用開始10周年記念式典

思い起こせばわが国の経済力が最高に高まり、まさにバブル経済が絶頂にあってJapan as No. 1とはやされた時代、それは昭和が終わろうとする1980年後半、SORの誘致合戦が酣の秋、関西へという提案が理研の難

波 進と上坪宏道両氏のコンピで進められ、姫路工業大学の角戸正夫学長が兵庫県と協力し、関経連の宇野 収会長とか関電の小林庄一郎社長らを動かして、遂に兵庫県の上郡町にSPring-8が日本原子力研究所と理化学研究所と高輝度光科学研究センター(JASRI)の三者のトロイカ方式で建設開始にこぎつけた。これは平成3年であった。筆者は平成2年に姫路工業大学長に選任されたから戸谷松司姫路市長らと共に現地の住人としてSPring-8の立ち上げ時代をつぶさに体験し参画する機会に恵まれた。理研が県から土地の贈与を受けることになり、小田 稔理事長が「私の絵はゴッホ並になった」と言ったのを覚えている。実は土地のお礼に貝原知事に自作を進呈したのである。原研は法律で土地を受領出来なかったのだ。

先行していた米国アルゴンヌのAPS(Advanced Photon Source)-7GeV、仏グルノーブルのESRF(European Synchrotron Radiation Facility)-6GeVを横目により高性能のSuper Photon ring-8GeVを建設しようとする熱意をもろに感じたものである。因にわがレーザー技術総合研究所も全く同時期に企画され、開設された。レーザー総研は今年創立20周年を迎えるがSPring-8もまさに開設から数えると20周年に当たるのである。平成6年姫路工業大学長として高度産業科学技術研究所を開設し、ニュースバル1.5GeV SORにSPring-8の原研所有ライナックより電子ビームの供給を受ける承認を得たのも思い出の一つである。

この10月19日ホテル日航姫路においてSPring-8供用開始10周年の記念式典が催され関係者300人余りが相集って10年の実績を祝った。始めに野依良治理化学研究所理事長の挨拶があり、ついで来賓として渡海紀三朗文部科学大臣(地元の国会議員)林文部科学審議官代読、井戸敏三兵庫県知事、金澤一郎日本学術会議会長の祝辞があった。吉良 爽高輝度光研究センター理事長が「これまでの歩み」を紹介し、平成17年から原子力研究所は改組に伴って所管から外れ、理研とJASRIが中心となって運用している。ついで永田正之常務理事が「SPring-8の産業利用」と題していかに広く産業に役立っているかを力説した。SPring-8のX線による構造解析で物質の形体を明白にすることが触媒の開発や電池の超寿命化やレーザー発光素子の特性向上、レーザーピーニングによる表面改質の強化、蛋白質結晶構造解析へ寄与することを詳述した。

記念講演は上坪宏道理研特任顧問が「SPring-8の軌跡」と題して20年の歴史を展開し、X線FELを1km長尺ビームラインの所に設置する計画を論述した。これが2010年完成の波長 $>0.6\text{\AA}$ 、ビームエネルギー8GeV、X線パワー5GWの国家基幹技術と称されるXFELプロジェクトである。坂田東一文科省官房長(元理研理事)の推進力による所大である。4時45分から懇親会にうつり小林庄一郎JASRI元会長の挨拶があり、河本、戸井田国会議員(共に学長時代よりの知人)の祝辞に続き高良和武先生の乾杯で宴が始まった。ここでは久しぶりに多くの友人に会う機会に恵まれた。文科省の藤嶋信夫審議官、JASRIの大野英雄、的場 徹、姫路工大改め兵庫県立大学の小原孝夫、内田 仁、小出武比古、望月孝晏、ひょうご科技協会の川口 悟の諸君と立話して一昔前のSPring-8と姫路工大学長時代の思い出を語り合った。

この時特に感じたことはかつてとても身近に感じたSPring-8と姫路工大に代表される西播磨テクノポリス、最近是国家基幹技術のXFELが建設中であるこの地とレーザー技術総合研究所との距離である。本来仕事の内容からしても、ニュースバルを使った γ 線核変換のみならずもっと相互に協力関係があってしかなるべきなのだ。神戸にくる次世代スーパーコンピュータシステムにも関心を持つことが大切である。

研究者は自ら殻の中に生存域を求めて安住してはならない。広く社会に目を向け研究ネットを拡げるべきだと思う。

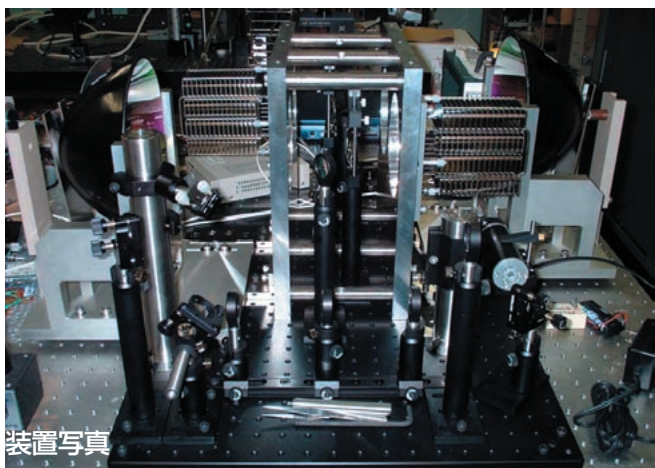
【(財)レーザー技術総合研究所 研究所長】

を意識した研究として特に印象深かった。また、超高速レーザー分光に関するものとしては、蛍光アップコンバージョン法の発展系として、非線形光学結晶等の光学系をコンピュータ制御することで多波長同時測定(蛍光スペクトルの時間分解測定)を可能とした計測シ

ステム(Munichen大他(独))や、ピコ秒領域での時間分解CD(円二色性)計測手法等の報告が見られた。これらの手法は蛋白質の光反応メカニズムの研究には非常に有用であり、参考となる点も多かった。尚、次回の会議(ICP2009)はトレド(西)で開催される予定である。

TOPICS

200W級太陽光励起YAGセラミックレーザー発振装置の公開



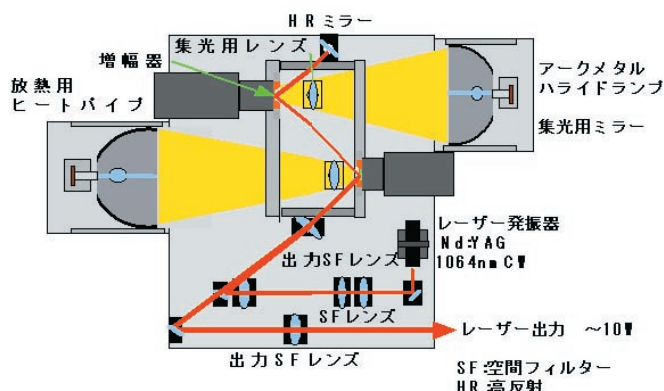
装置写真

平成19年9月3日に大阪大学レーザーエネルギー学研究センターにおいて、財団法人レーザー技術総合研究所、独立行政法人宇宙航空研究開発機構、大阪大学の共同研究である標記研究装置の公開と説明会を行った。参加メディアは、5新聞社、2通信社、1放送局であった。

この研究は、宇宙航空研究開発機構が中心となって進めている宇宙エネルギー利用システム(略称:SSPS)の一環として実施されている。SSPSは、太陽からの無尽蔵なエネルギーを赤道上空約36,000kmの静止軌道上で収集し地上へ送るエネルギー供給施設で、電力や水素の安定供給を目指している。今回発表された成果は、YAGセラミック材料を用いたアクティブミラー型レーザー増幅器等の装置で、種となる発振器からの出力0.5Wのレーザー光をレーザー媒体に多数回通過させて増幅し、180Wの連続レーザー光を得ることに成功したものである。また、その効率は光-光変換効率40%を達成し、長距離伝送に必要なシングルモードでの発振を実現した。

現在、太陽光励起レーザー研究は、国内では他機関でも学会発表がなされているが、その出力は40W程度である。また、海外ではイスラエルで出力数百Wとの報告があるが、その効率は数%~10%程度であった。

後日の報道では、新聞6紙、週刊誌1誌、放送局1局で取り上げられた。NHKでは、関西版のみならず全国版ニュースでも放送され、学会関係者だけでなく一般の方々からも大きな関心が寄せられた。

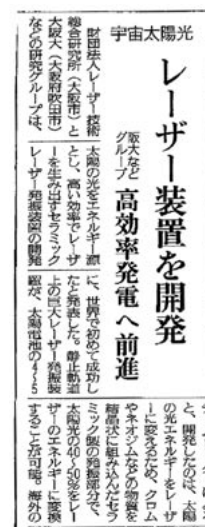


配置図

2007年(平成19年)9月4日(火)
朝日新聞 夕刊11面 右上



掲載紙



2007年(平成19年)9月5日(水)
電気新聞 1面 中央