

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006 ～ 2009
 課題番号：18540402
 研究課題名（和文） 生体系における中間分子媒介、協奏的、電子、励起およびプロトン移動過程の研究
 研究課題名（英文） Study of concerted electron, excitation and proton transfer mediated by a midway molecule in biological systems
 研究代表者
 住 斉（SUMI HITOSHI）
 筑波大学・名誉教授
 研究者番号：10134206

研究成果の概要（和文）

中間分子媒介による協奏的過程の速度定数に関する一般表式の理論を構築し、その過程における種々相を実現する人工系での実験事実を統一的に説明した。その一般表式に立脚して、緑色植物と藻類の光合成初期過程において重要な次の三過程が中間分子媒介による協奏的過程になっていることを明らかにすると共に、それらの速度定数を計算し、観測データを説明した。それらは、光化学系 II においてアンテナ系より捕獲した励起エネルギーを反応中心における電荷分離状態形成により固定する過程、その状態からときたま電荷再結合してスピン三重項状態ができる過程、およびその三重項状態は活性酸素を発生させ有害なので、その状態を速やかに除去する過程である。

研究成果の概要（英文）

We constructed a theory on a general expression of the rate constant of concerted processes mediated by a midway molecule, and explained experimental data in an artificial system realizing various phases of the concerted processes. Based on this general expression, we explained experimental data in following three processes important in primary processes of photosynthesis in green plants and algae by showing them to be concerted ones in mediation of a midway molecule and calculating their rate constants. They are the process of excitation-energy fixing from the antenna system by charge-separated-state formation in the reaction center of photosystem II, that of formation of a spin triplet state by occasional charge recombination from the charge-separated state, and that of removing the triplet state which is hazardous by generating active oxygen molecules.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	600,000	0	600,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
総計	2,400,000	540,000	2,940,000

研究分野：生物・化学物理学

科研費の分科・細目：物理学・生物物理・化学物理

キーワード：光合成・反応中心・電子移動・励起移動・中間分子媒介

1. 研究開始当初の背景

緑色植物および藻類の酸素発生型光合成の光化学系は光合成細菌における酸素非発生型光合成の光化学系と共通の先祖から分かれ、進化してきた。光合成細菌においては1990年代半ばにおける光合成アンテナ系と反応中心の構造解明を契機にその光合成初期過程のミクロな機構の解明が大きく進んだ。酸素発生型光合成については、2001年に藻類の光化学系の構造が解明された。従って、光合成細菌における研究の土台を延長することにより、緑色植物および藻類における酸素発生型光合成の初期過程のミクロな機構も速やかに解明されるであろうと予測された。しかし、そのようにはならなかった。酸素発生型光合成の光化学系における色素配置は光合成細菌におけるものと大きく異なっていたからである。両者が進化により連続的につながっていることは、目で見て分かる色素配置によって理解できることではなく、色素配置を舞台として展開されるミクロな過程の違いを反映していることが明白になったのである。その違いは、酸素発生型光合成における光化学系 II において最も顕著に現れる筈である。その反応中心において、非常に安定な物質である水を酸化（即ち、水から電子を引き抜くことが）できるだけ高い酸化力を持つ状態を光捕獲により作り出さなければならないからである。従って、酸素発生型光合成の初期過程の中で、特に光化学系 II におけるミクロな機構を巡って多くの議論が展開されるようになった。

2. 研究の目的

緑色植物および藻類の酸素発生型光合成においては、光化学系 II では光を捕獲してまずアンテナ系が励起される。その励起エネルギーはコアアンテナに集められ、更に反応中心中の中心クロロフィルに渡される。次にそこからの電荷分離によりできる中心クロロフィル対の酸化体が水から電子を引き抜くようになっている。そのために、光捕獲により非常に強い酸化力（即ち、非常に高い酸化還元電位）を持つ中心クロロフィル対の酸化体が生成されるようになっている。この要請を満たすための副産物として、中心クロロフィル対の励起エネルギーが非常に高くならざるを得なくなっていることを示すことができる。その結果、中心クロロフィル対の励起エネルギーがコアアンテナの最低励起エネルギーより高くなっている。この状況においては、中心クロロフィル対の励起状態を量子力学的虚の中間状態として、コアアンテナ

の励起状態から、中心クロロフィル対の実の励起を経ずに、一足飛びに反応中心中に電荷分離状態が形成される（即ち、コアアンテナから中心クロロフィル対への励起移動とそこからの電荷分離が協奏する）と予測される。これは中間分子媒介によりコアアンテナの励起エネルギーが一足飛びに反応中心中の電荷分離状態に変換される機構である。まずこの機構を理論的に解明する。

このようにして形成された電荷分離状態はときたま電荷再結合して、スピン三重項状態を形成することがある。この三重項状態は（やはりスピン三重項状態にある）遊離の酸素分子と相互作用して、それをスピン一重項状態の酸素分子に変える。この遊離一重項酸素分子は活性酸素と呼ばれ、光合成系を速やかに酸化し破壊するので、スピン三重項状態を速やかに除去する機能を光合成系は発達させてきた。

この三重項状態は、光合成細菌では反応中心中の中心クロロフィル上に形成されるが、酸素発生型光合成の光化学系 II においては中心クロロフィル対の隣りに位置するクロロフィル単量体上に形成される。ここでは、光駆動電荷分離により出来た中心クロロフィル対の酸化体が水を酸化する際にこのクロロフィル単量体は酸化されないようになっている。従って、中心クロロフィル対の酸化体からこのクロロフィル単量体へ正孔が移動する過程は登り坂になっている。この過程を量子力学における虚の過程とする協奏的過程を考えることができ、この過程により電荷分離状態がときたま一足飛びにこのクロロフィル単量体上の三重項状態に遷移することが起る。この中間分子媒介による協奏的過程によりこのクロロフィル単量体上の三重項状態形成を説明する。

このようにして中心クロロフィル対の隣りに位置するクロロフィル単量体上にときたま三重項状態が形成されると、それを速やかに除去しなければならない。光化学系 II においては電荷分離状態の直ぐ近くに存在するキノン分子の還元状態がこの役割を担う。この除去過程においては、反応中心中でクロロフィル単量体とキノン分子の間に位置するフィオフィチン分子の高エネルギースピン三重項状態が量子力学における虚の中間状態として働き、キノン分子還元状態からの一足飛びの電子移動による協奏的中間分子媒介過程として、クロロフィル単量体上の三重項状態が除去されていることを理論により明らかにする。

3. 研究の方法

「研究開始当初の背景」に述べた流れの中で、酸素発生源型光合成の初期過程においては、中間分子媒介による協奏的過程が中心的な役割を演ずるとの予測の下に、そのミクロな機構の理論モデルを提出し、観測事実を合理的に理解できることを目標にした。この目標の基礎として、中間分子媒介による協奏的過程の速度表式を与える一般理論が必要になる。住は垣谷氏を共著者としてそのような一般理論を2001年に提出していた。しかし、その理論には欠陥があった。理論における重要な項であるにも拘らず、演繹により導出されてない項があったからである。従ってまず、その項の演繹的導出が必要になった。その項は、協奏的過程における量子力学的虚の中間状態の動学的消滅に関係しているため、その項の演繹的導出によりその項を決める物理量が明らかになる。従って、中間状態を具体的に考えると、その項を具体的に与えることができるようになり、その中間状態により虚に媒介される協奏的過程の速度定数を計算できるようになる。このように理論を再構築して、「研究の目的」に述べた具体的な過程の速度定数を計算し、実験事実と突き合わせることで、それらの過程におけるミクロな機構を明らかにする。また、この理論の検証として、中間分子媒介による協奏的過程の種々相を実現する人工系における観測データを合理的に説明する。

4. 研究成果

「研究の方法」で述べた中間状態により媒介される協奏的過程の速度定数の一般表式に関する自己完結的統一理論を提出した。中間状態のエネルギーを下げて行くと、この過程における中間分子媒介は量子力学における虚の媒介から通常の実の仲介に変わって行くが、この変化を人工系で実現する実験が2005年に提出された。この論文における重大な解釈間違いを正すと共に、その実験データは本理論により統一的・合理的に記述できることを示した。(雑誌論文1-3)

「研究の目的」に述べた、光化学系 II において反応中心クロロフィル対の励起状態を中間状態として、コアアンテナの励起状態から一足飛びに反応中心中に電荷分離状態が形成される過程(即ち、コアアンテナから反応中心クロロフィル対への励起移動とクロロフィル対から隣接するクロロフィル単量体への電子移動が協奏する過程)の速度定数を上記の統一理論により計算し、実験データを合理的に記述できることを示した。(雑誌論文5)

同じく「研究の目的」に述べた、光化学系 II の反応中心においてこの電荷分離状態がときたま一足飛びに中心クロロフィル対の

隣りのクロロフィル単量体上の三重項状態に遷移する過程の速度定数を上記の統一理論により計算し、実験データを合理的に記述できることを示した。(雑誌論文4、図書1)

同じく「研究の目的」に述べた、光化学系 II の反応中心において中心クロロフィル対の隣りに位置するクロロフィル単量体上にときたまできる三重項状態を、中間分子媒介の協奏的過程により速やかに除去する過程の速度定数を上記の統一理論により計算し、実験データを合理的に記述できることを示した。(学会発表4)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- 1) K.Saito and H.Sumii: Unified expression for the rate constant of the bridged electron transfer derived by renormalization; J. Chem. Phys., 査読有り、131 (2009) 134101-134114.
- 2) K.Saito, T.Kikuchi, K.Mukai, and H.Sumii: Sequential or superexchange mechanism in bridged electron transfer distinguished by dynamics at a bridging molecule; Phys. Chem. Chem. Phys., 査読有り、11 (2009) 5290-5301.
- 3) H.Sumii, Y.Hori and K.Mukai: Marcus parabola and reorganization energies associated with redox change electron-transfer proteins, detected by *V-I* characteristics of STM currents; J. Electroanal. Chem., 査読有り、592 (2006) 46-62.
- 4) K.Saito, K.Mukai and H.Sumii: The importance of a hot-sequential mechanism in triplet-state formation by charge recombination in reaction centers of bacterial photosynthesis; Chem. Phys., 査読有り、326 (2006) 221-229.
- 5) K.Saito, T.Kikuchi, M.Nakayama, K.Mukai and H.Sumii: A single chlorophyll in each of the core antenna CP43 and CP47 transferring excitation energies to the reaction center in Photosystem II of photosynthesis; J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 査読有り、178 (2006) 271-280.

[学会発表] (計4件)

- 1) 向井宏一郎、斉藤圭亮、住 査、野口巧: 光化学系 II 反応中心における Q_A^- ラジカルアニオンによる励起三重項消

去機構;第46回日本生物物理学会年会、
2008年12月5日、福岡。

- 2) 向井宏一郎、斉藤圭亮、住 斉: 紅色光合成細菌および高等植物の反応中心の吸収ピークの温度変化の理論; 第45回日本生物物理学会年会、2007年12月22日、横浜。
- 3) 斉藤圭亮、向井宏一郎、住 斉: 光合成光化学系 II において蛋白質ゆらぎは P680⁺ を還元するプロトン共役電子移動で重要な役割を演ずる; 第45回日本生物物理学会年会、2007年12月22日、横浜。
- 4) K.Saito, K.Mukai and H.Sumi: Proton-coupled electron transfer in the reduction of P680⁺ in the photosystem II; Intern. Conf. Solar Energy and Artificial Photosynthesis, July 20, 2007, London.

[図書] (計2件)

- 1) K.Saito, K.Mukai and H.Sumi: Mechanism of spin-triplet-state formation on the accessory chlorophyll in the reaction center of photosystem II; Photosynthesis, Energy from the Sun, edited by J. F. Allen, E. Gantt and J. H. Golbeck, Springer-Verlag, 査読有り、177-181, 2008.
- 2) K.Mukai, K.Saito and H.Sumi: A model for temperature-dependent peak shift of the bacterial-reaction-center absorption; Photosynthesis, Energy from the Sun, edited by J. F. Allen, E. Gantt and J. H. Golbeck, Springer-Verlag, 査読有り、149-152, 2008.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

住 斉 (SUMI HITOSHI)

筑波大学・名誉教授

研究者番号: 10134206