B701

DMSO 溶媒中のホタルルシフェリン中間体の H-NMR スペクトルの理論的解析

○小田井 圭¹、柴田 陸雄²、和田 直久³ (¹ 湘北短大・情報メディア、² 東洋大・工、³ 東洋大・生命科学)

ルシフェリン (Ln) は全体反応として見れば光合成反応の逆反応と解釈し得る生物発光に係る基質分子の総称である。ホタルの生物発光反応では、酸素添加酵素ルシフェラーゼ (E), ATP, Mg^{2+} の存在下で Ln に O_2 を通気すれば、オキシルシフェリンの励起状態 ($Oxyln^*$) が生成され、そこから基底状態へ遷移する際に可視光が放射されると考えられている。その発光量子収率は 0.88 と極めて大きい。この生物発光については、工業的な応用研究が発展しているのに比較して基礎研究が後れている。本研究の目的は、熱の発生をほとんど伴わないこの発光現象のメカニズムを実験的・理論的に解明し応用技術の基盤を築くことである。我々は、その準備としてこれまでにルシフェラーゼを含まないより単純な Ln の化学発光系を取り上げ、その反応素過程について実験・理論の両面から研究を行ってきた。この発光系の特徴は、酵素を使わずに発光が可能である点と Ln に添加する t-BuOK の濃度を変化させることにより、生成する中間体の量を容易に制御できる点である。その結果、反応系の吸収スペクトル変化から中間体 M_{440} 、 M_{420} を見出し、それらの分子構造を明らかにするとともに、 $Oxyln^*$ が生成される直前までの反応素過程の道筋を解明した。そこで今回、中間体の構造を明らかにするために、非経験的分子軌道法による解析を行った。計算は Gaussian98 プログラムの B3LYP 法で 6-311+G(2d,p) 基底関数系を使用し、溶媒効果は、Onsager model の reaction field 法を用いた。NMR スペクトルには GIAO 法を用い、一方吸収波長は半経験的分子軌道法である INDO/S 法により求めた。本講演では、中間体 M_{440} 、 M_{420} の H-NMR スペクトルおよび吸収波長を計算で得られたそれぞれのスペクトルと比較することにより、これらの理論的構造モデルを提案し、電子状態の特徴についても議論する。

K.Odai, R.Shibata, N.Wada : Theoretical analysis of H-NMR spectrum of firefly luciferin intermediates in DMSO

B703

光合成光化学系 II 反応中心のスペクトル分解と励起エネルギー固定へのアプローチ

齊藤 圭亮¹、向井 宏一郎²、○住 斉³ (¹ 筑波大院 数理物質、² 産総研、³ 筑波大 物質工科学)

光合成においては、アンテナ色素が光励起されると励起状態が次々と内側の色素へ移って行く。最終的に反応中心に励起が移り、そこで膜電位に逆らう電荷分離状態が形成される。ここではじめて太陽光エネルギーが固定される。本研究では、光化学系 II (PSII) の 3 次元構造を基に、反応中心において励起移動から電荷分離に至る過程を考察する。

反応中心の吸収スペクトルを解析して色素毎の吸収波長を調べる研究が Diner らにより行われている。この吸収波長を基に、フォノンに対する半古典論により吸収スペクトルを求め、それらの和により反応中心の吸収スペクトル全体を再現することを試みた。その結果個々の吸収ピーク毎に再配置エネルギーと静的ゆらぎ幅が求められた。3 次元構造に基づき各色素間の遷移双極子相互作用を算出した。これらより、フェルスター公式を用いて最大吸収を与える状態 P680 (特別対的になっている) への励起移動速度定数を計算した。P680 の励起状態から電荷分離状態が形成される速度は非常に大きい ($\sim 1\text{ps}^{-1}$) ので、反応中心を励起して電荷分離状態ができる速度は、P680 へ励起が移動する速度により評価できる。計算結果を Groot らによる実験 (反応中心の長波長端を励起して電荷分離状態になるまでの速度を調べた) 結果と比較した。Diner らに従い、長波長端はアクセサリクロロフィルの吸収になっていると考えた。計算値は、実測値と常温ではほぼ一致するが、低温では数桁も小さい。P680 吸収が長波長端より約 180cm^{-1} 程高いからである。

PSII の反応中心において励起移動から電荷分離に至る過程は、常温においてはシーケンシャル過程になっている。低温における実験との不一致は超交換過程を取り入れてないためと予測される。低温では P680 の励起が虚の中間状態になって、P680 の励起状態形成を経ずに、反応中心の長波長端励起状態から一足飛びに電荷分離状態ができる。

K.Saito, K.Mukai and H.Sumii : Spectral Factorization of Photosystem II Reaction Center in Photosynthesis with Approach to Fixation Mechanism of Excitation Energy

B702

光合成アンテナ系では中間結合励起エネルギー移動のメカニズムが働いている

○木村 明洋、垣谷 俊昭 (名大院・理)

光合成アンテナ系の励起エネルギー移動には、従来の理論 (エキシトン機構とフェルスター機構) では説明が困難な問題が数多く存在する。そのひとつは、再構築した B800 から B850 への励起エネルギー移動速度のエネルギーギャップ依存性である。従来試みられた一般化フェルスター機構では、B800 の局在化した状態から B850 の完全に非局在化したエキシトン状態への遷移をフェルミの黄金則によって励起エネルギー移動速度を計算した。この機構によって計算した励起エネルギー移動速度のエネルギーギャップ依存性は実験結果よりはるかに急峻になり、実験データを説明することができなかった。これにたいして、最近われわれはオリゴマー系での中間結合励起エネルギー移動理論を構築した。この理論では、励起子相互作用の大きさと振動などによる摂動でエキシトンのコヒーレント状態を壊す力が拮抗した場合を扱うことができる。この理論を適用して、B850 の定常状態でのエキシトンのコヒーレント長をもとめると 2-3 バクテリオクロフィル単位になった。そこでこの結果に基づいて、B800 の局在化した状態から B850 の定常状態における収縮したエキシトン状態への励起エネルギー移動を考え、その速度のエネルギーギャップ則を求めると、実験結果と驚くべき良い一致を示した。この結果は B800 から B850 への励起エネルギー移動には本中間結合理論が有効であり、B850 の光吸収で見られる過渡的なエキシトン状態が励起エネルギー移動の終状態として使われることはないことを意味する。励起子結合が比較的強い P S I や P S I I のアンテナ系での励起エネルギー移動は、中間結合励起エネルギー移動理論が最もふさわしく、今後これらの系に適用して、光合成アンテナ系の励起エネルギー移動メカニズムの全貌解明をすすめる。

A.Kimura and T. Kakitani : Mechanism of the intermediate coupling excitation energy transfer works in photosynthetic antenna systems

B704

光合成光化学系 II 反応中心における電荷分離メカニズム

○向井 宏一郎¹、齊藤 圭亮²、住 斉³ (¹ 産総研、学振、² 筑波大院 数理物理、³ 筑波大 物質工学)

X 線結晶構造解析により、光合成光化学系 II (PSII) の反応中心は、紅色光合成細菌と似た形を持つことが示された。しかし、光合成初期過程を担う色素分子の励起エネルギー準位は紅色光合成細菌とは大きく異なっている。PSII の反応中心で最も低い Q_y 励起エネルギーを持つのは monomer クロロフィルであり (B^*)、この励起状態が電荷分離の初期状態となる。これは、紅色光合成細菌反応中心の電荷分離が bacteriochlorophyll dimer (P) から始まるのとは対照的である。PSII では、この B^* から電荷が分離した状態 (P^+B^-) への直接の遷移はその行列要素の小ささにより困難であるため、P の励起状態を中間状態として考える必要がある。この中間状態を経由した電荷分離過程は、極限として sequential と super-exchange の 2 つを持つ。sequential 過程は P^*B を実の過程として經由し、 $PB^* \rightarrow P^*B \rightarrow P^+B^-$ と表される。一方 superexchange 過程は $PB^* \rightarrow P^+B^-$ と表され、始状態と終状態は P^*B により仮想的に架橋される。この 2 つの過程を両極限として持つ電荷分離の反応速度を、全温度にわたって表す解析的な表式を得た。これにより実験により得られた値を説明することができる。

K.Mukai, K.Saito, H.Sumii : Mechanism of Charge Separation in Reaction Center of Photosystem II