

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：中間分子媒介、電子移動、励起移動、プロトン移動、光合成初期過程

1. 研究計画の概要

生体機能においてしばしば見出される中間分子による協奏的 (concerted) 励起エネルギー、電子およびプロトン移動過程の理論的記述、および生体機能におけるその役割の理論的解明を目的とする。具体的対象として光合成初期過程を取り上げるが、中間分子媒介過程を実現するための人工系も理論自身の発展のために取り上げる。

2. 研究の進捗状況

どの光合成反応中心においても、励起エネルギー固定として電荷分離状態が形成されるが、それはまず中心クロロフィル対(P)から隣接するクロロフィル単量体(B)への電子移動となっている。その後、電子はBに隣接するフィオフィチン(H)に移され、更に次ぎに控えるキノンに移される。このような一連の過程の途中における P⁺と H⁻対の状態から一定の確率で電荷の再結合が起こり、スピン三重項励起状態が形成される。この三重項状態は光合成にとって鬼っ子であり、遊離酸素分子 (基底状態でスピン三重項状態にある) と相互作用してそれを一重項励起状態 (即ち、活性) 酸素分子に励起する。活性酸素分子は光合成組織を酸化し、破壊する。そのため、三重項状態形成を押さえることは光合成の効率を高めるので、農業から要請されている。この要請に応えるには、まず、三重項状態形成の機構を知ることから始めなければならない。この機構は、光合成細菌と緑色植物では異なる。なぜなら、三重項状態は、前者では P 上に形成されるに対し、後者では B 上に形成されるからである。この差異は、光合成の結果として炭水化物を生成するために、後

者においてのみ水を還元するからである。水は非常に安定な物質で、それを還元するため、後者においてのみ B が非常に高い酸化還元電位を持つ。このことが、両者における三重項励起状態形成の機構の違いを説明することを明らかにした。

3. 現在までの達成度

③やや遅れている。

筑波大定年退職と同時に名誉教授となったが、故あって郷里の岐阜県高山市に帰ったため、最近の文献に接するために大学に出張することが頻繁にはできなくなったため。

4. 今後の研究の推進方策

緑色植物の光化学系 II 反応中心において、電荷分離が (2 で述べた) B の励起から始まる機構、および光化学系 I 反応中心において、(同じく 2 で述べた) P が低励起エネルギーアンテナ系から励起を捕獲する機構の解明

5. 代表的な研究成果

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

① K. Saito, T. Kikuchi, M. Nakayama, K. Mukai, and H. Sumi; A single chlorophyll in each of the core antennas CP43 and CP47 transferring excitation energies to the reaction center in Photosystem II of photosynthesis, *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **178**, 271 – 280 (2006)、査読あり。

② K. Saito, K. Mukai, H. Sumi; The importance of a hot-sequential mechanism in triplet-state formation by charge recombination in reaction centers of bacterial photosynthesis, *Chem. Phys.*, **326**, 221 – 229 (2006)、査読あり。

③ K. Saito, T. Kikuchi, K. Mukai, H. Sumi; Sequential or superexchange mechanism in bridged electron transfer distinguished by dynamics at a bridging molecule, *Physical Chemistry & Chemical Physics*, **11** (2009), in press、査読あり。

〔図書〕 (計 2 件)

① K. Saito, K. Mukai, H. Sumi; Mechanism of spin-triplet-state formation on the accessory chlorophyll in the reaction center of photosystem II, J.F. Allen et al. (eds.), *Photosynthesis. Energy of Sun*: Springer, 177-181 (2008)、査読あり。

② K. Mukai, K. Saito, H. Sumi; A model for temperature-dependent peak shift of the bacterial reaction-center absorption, J. F. Allen et al. (eds.), *Photosynthesis. Energy of Sun*, Springer, 149-152 (2008)、査読あり。