

光合成初期反応の電子スピン画像解析

小堀康博 (神戸大学分子フォトサイエンス研究センター)

次世代のクリーンエネルギー創出に向け、光合成植物などの膜タンパク質や光触媒、有機薄膜太陽電池における光エネルギー変換機構の分子論的解明が望まれている。しかしながら、上記複合系では、試料の結晶生成が不可能であることなどから、中間体の立体構造解析が極めて困難であり、初期電荷分離機構の根源的な解明には至っていない。

当研究室では時間分解電子スピン共鳴(EPR)法を用い、光合成系を含む様々なタンパク質複合体^{1,2}や有機薄膜太陽電池の光活性層薄膜³および、優れた分子ワイヤー機能性を有する連結系分子など、^{4,5}光エネルギー変換の初期過程で生成する短寿命電荷分離状態や励起三重項状態の横方向磁化に対する量子論的解析手法を確立した。これにより、各種の磁気異方性パラメータを用いた立体構造と電子的相互作用の同時解析が可能となり、光エネルギー変換の分子論的起源が提示できるようになってきた。^{1,3,4,6}しかし中間体立体構造解析の観点では、中間体分子の位置や向きなどが従来よりも高い信頼性で得られるようにはなったものの、X線構造解析法のように高精度な分子構造理解ができる状況ではない。

我々は、試料の結晶化ができない複雑系であっても中間体やラジカル対の立体構造をオングストローム領域の高い空間分解能にて三次元映像化する実験手法の構築を目指している。本発表では、時間分解EPRスペクトル線形と一対一で対応し得る構造情報データを三次元映像として可視化する「電子スピン分極イメージング法」を紹介する(図)。光合成タンパク質(PSII)に生成する初期電荷分離状態の不對電子軌道に起因する磁気異方性から、中間体分子の距離および位置と分子配向を画像化した結果について述べる。⁷

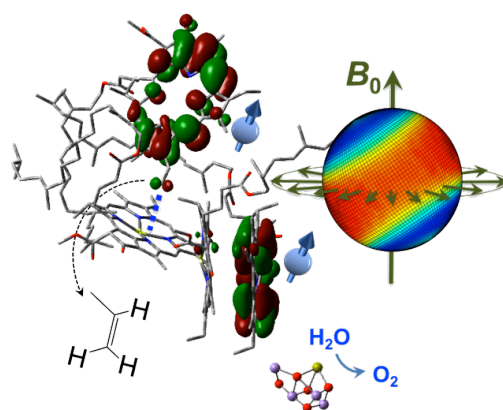


図. ホウレン草の光化学系 II に生成する初期電荷分離構造。末端ビニル基の絶縁効果による電荷再結合の抑制が確認された。

- (1) Kobori, Y.; Ponomarenko, N.; Norris, J. R. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8078-8088.
- (2) Fuki, M.; Murai, H.; Tachikawa, T.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 4365-4372.
- (3) Kobori, Y.; Noji, R.; Tsuganezawa, S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 1589-1599.
- (4) Miura, T.; Tao, R.; Shibata, S.; Umeyama, T.; Tachikawa, T.; Imahori, H.; Kobori, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5879-5885.
- (5) Higashino, T.; Yamada, T.; Yamamoto, M.; Furube, A.; Tkachenko, N. V.; Miura, T.; Kobori, Y.; Jono, R.; Yamashita, K.; Imahori, H. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **2016**, *55*, 629-633.
- (6) Kobori, Y.; Miura, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 113-123.
- (7) Hasegawa, M.; Nagashima, H.; Minobe, R.; Tachikawa, T.; Mino, H.; Kobori, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 1189-1184.