

(25) 一次元性 π 電子系化合物の物性と生理機能

研究代表者 理学部 三室 守

研究目的

カロテノイドなどのポリアセチレン分子は、その π 電子系の 1 次元性が強いことから、芳香族化合物などとは極めて異なる物性を示すことが知られている。一方、生物はこうした化合物を特定の目的のために敢えて選択的に用いている。多くの場合、生体内では、こうした化合物はタンパク質と複合体を形成し、溶液系ではみられない特異な性質を示すことで、生理機能を発揮する。そこで、この研究において、こうした 1 次元性 π 電子系化合物の物性と生理機能との相関を解析した。対象としたのは光合成系におけるカロテノイドである。カロテノイドは太陽光の下で生活する総ての生物に含まれる色素であり、その生理機能を明らかにするために、カロテノイドの「エネルギー準位」と「励起状態での反応過程」のふたつの観点から解析した。

研究成果

対象とした試料は、赤潮を引き起こすことが知られる渦鞭毛藻が持つ特異なカロテノイド「ペリディニン」と、それを結合した色素蛋白質複合体 (Peridinin-Chlorophyll a-protein, PCP) である。この他にも合成したペリディニンのアナログを用いた。

まず、単離されたペリディニンの有機溶媒中での「励起状態からの緩和過程」をフェムト秒領域の和周波混合法により解析した。ペリディニンは分極率の高い溶媒中ではほとんど禁制の第 1 励起準位 (S_1 状態) からの発光であることが知られており、この寿命は 40–100 ps と測定された。一方、許容の第 2 励起準位 (S_2 状態) からの発光寿命は、今回の測定で 185 fs と求められた。この値は他のカロテノイドとほぼ同じ値で、その意味では、ペリディニンが他のカロテノイドに比べてやや小さな分子吸光係数を持つことは必ずしも対応していないことが明らかになっ

た。

次に PCP での挙動を測定した。 S_2 状態からの発光寿命は溶液中とほぼ同じ値 (185 fs) が得られた。したがって S_2 状態からクロロフィル a へのエネルギー転移が起こることはない結論された。一方、 S_1 状態からの発光寿命はクロロフィルの蛍光との重複があって直接は求めることができないので、エネルギー受容体であるクロロフィルの立上りの寿命を求めた。その結果、ピコ秒領域のシステムでは分解できない時間範囲、すなわち 3 ps 以内にペリディニンからクロロフィルへのエネルギー移動が完結していることが明らかになった。

以上の 2 つの結果から、ペリディニンからクロロフィルへのエネルギー移動過程は、禁制の S_1 状態を通してのみ起こることが初めて実験的に示された (Akimoto et al.)。

次に、励起状態からの緩和過程を決定すると考えられている「内部転換のエネルギー差則」とカロテノイドの分子構造との関連を、天然のカロテノイド、合成したアナログの両方を用いて解析した。従来は S_1 状態についてのみ考慮されてきたが、今回は S_2 状態についても考察し、今までの常識を破る結果を提示することができた。

最も顕著な結果は、「内部転換のエネルギー差則」による緩和過程の記述が S_2 状態についても適用可能である事を実験的に示すことができた点である。 β カロテン、及びそのアナログについて、フェムト秒領域和周波混合法によって、 S_2 状態の緩和過程を実時間で測定し、 S_2 状態と S_1 状態とのエネルギー差 (ΔE) に対して緩和時間をプロットすると、直線を得ることができ、緩和過程が「内部転換のエネルギー差則」によって完全に記述できることが示された。これは従来にはない画期的な成果である (Mimuro et al.)。

さらには、蛍光の起源を決定する要因を探るために、二重結合の長さやケトカルボニル基の位置、種類を変えたアナログを合成し、CS₂中での定常系蛍光を測定した。その結果、蛍光の起源を決める要因は二重結合の長さ、すなわち、S₂状態とS₁状態とのエネルギー差(ΔE)であることが判明した。大きなΔEがあれば蛍光はS₂状態からみられ、小さなΔEでは、S₁状態への緩和の後、S₁状態から発光することが明らかになった(Yamano et al.)。

こうした結果は従来にはないもので、大きな進展があったと結論できる。

産業技術への貢献

1次元性π電子化合物の特異な物性は、例えば、光学の分野では、非線型光学材料としての有用性が知られており、その応用範囲は広い。しかし、物性の基礎的な研究がなければ、その応用にも限界が自ずと出てくる。今回の研究では、すぐに産業技術への応用というレベルまでは到達していないが、基礎的な知見の裏付けなしには何事も進まず、その意味では貢献の第一歩を踏み出したと言えることができる。

研究発表

- 1) Mimuro, M., S. Akimoto, S. Takaichi and I. Yamazaki (1997) Effect of molecular structure and solvents on the excited state dynamics of the S₂ state of carotenoids analyzed by means of the femtosecond up-conversion technique. J. Am. Chem. Soc. Communication, 119, 1452-1453.
- 2) Yamano, Y., M. Mimuro, and M. Ito (1997) Carotenoids and related polyenes. Part 4. Synthesis of carotenoid analogues containing a conjugated carbonyl group and their fluorescence properties. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1997 (18), 2713-2724.
- 3) 三室 守、山崎 巖 (1997) 光エネルギーを運ぶ、分子配列によるハイウエーの設計 化学と工業 50巻 pp. 713-716.
- 4) 三室 守 (1997) 「光合成タンパク質の系統性と進化」光合成細菌からシアノバクテリアへの不連続的な変化を探る。化学と生物 35巻 pp. 822-824. 三室 守「藻類の光合成色素」多様性シリーズ、裳華房、印刷中
- 5) A. Takahashi (1997) Effects of Quantum Fluctuations on the Nonlinear Optical Response of trans-Polyacetylene to the Static external Electric Field, Phys. Rev. B56, p.3792-3799.

グループメンバー

氏名	所属	職(学年)
三室 守	理・自然情報	教授
高橋 聡	工・機能材料	助教授

研究代表者連絡先

TEL/FAX : 0839-33-5725

E-mail : mimuro@sci.yamaguchi-u.ac.jp