

## 紅色バクテリアの光合成初期過程 (Ferdy S. Rondonuwu 学位論文の序論より抜粋して翻訳)

ここでは、バクテリアの光合成初期過程の内、アンテナ複合体での「カロテノイドの励起状態のダイナミクス」、特に「カロテノイドからバクテリオクロロフィルへの一重項エネルギー伝達」について述べていきます。この反応は  $10^{-15} - 10^{-12}$  秒という短い時間範囲に起こりますが、ここで伝達された励起エネルギーは、酸化還元エネルギーに変換され、最終的には ATP 合成系を動かす電気化学エネルギーとして用いられます。ATP 合成系は生命を維持するのに必要な ATP を得るために、極めて重要な役割を演じているのです。

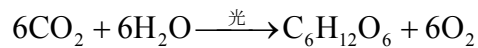
本研究はカロテノイドの補助集光作用に焦点を当てています。アンテナ複体内でカロテノイドが光のエネルギーを捕らえ、それを一重項エネルギーとして近接するバクテリオクロロフィルに伝えるメカニズムは、 $10^{-13}$  秒以下の時間分解能をもつ吸収分光法を用いて調べられてきました。本研究の最終目的は、この「集光作用のメカニズム」を解明することです。このメカニズムが、カロテノイドの共役二重結合数  $n$  に、どのように依存しているかに注目しました。特に「新たに見出された  $1^1B_u$  状態が、集光作用においてどのような役割を演じているか」を、カロテノイドの溶液状態や LH2 アンテナ複合体に結合した状態での励起状態のダイナミクスを注意深く追跡することによって、明らかにしようとしたのです。

### 1.1 光合成

光合成とは、バクテリア・藻類・高等植物が、光エネルギーを用いて「有機化合物の合成反応」を駆動する物理的・化学的プロセス全体を言います<sup>[1]</sup>。光合成反応は、脂質膜内に極めて高度に組織化されて存在する「色素蛋白複合体」や蛋白質に結合した「酸化還元系」によって行われます。上に述べたように、光合成系は「光エネルギー」を最終的には「有機化合物の結合エネルギー」に変換しますが、このエネルギーは、何百万年もの間、保存することが可能なのです。現在人類の活動を支えている化石燃料も、私達の食料も、光合成反応の結果で

あるということができません。

複雑な光合成反応の種々の観点からの深い理解は、献身的な科学者達の何世紀にも渡る努力によって得られたものです。植物の活動を観察して「酸素の発生」を発見し、1771年に発表された Joseph Priestley の仕事や、光合成反応における「光の本質的な役割」を 1779年に発表した Jan Ingenhousz の仕事は、この分野の科学者たちに強い刺激を与えました。この時から 200 年を経て（19 世紀の終わりに）、植物の光合成における「すべての素反応の収支決算」は、



と書くことができることが判ったのです。ここでは  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  は代表的な炭水化物である「グルコース」と考えられましたが、後に「蔗糖」や「澱粉」が光合成の結果直接生じる化合物であることと<sup>[2]</sup>、上式の左辺に書かれた  $\text{H}_2\text{O}$  は、より一般的に、還元力を持った化合物「 $\text{H}_2\text{A}$ 」と書くことが適切であることが判りました<sup>[3]</sup>。

Cornelis van Niel は光合成反応の一般化を目指して一連の実験を行い、1930 年に「光合成反応の鍵」は光駆動「酸化還元反応」であることを結論しました<sup>[4]</sup>。この仕事は、科学者達を光合成反応の重要な概念に導くことになりました。それは、(1)電子(還元当量)の  $\text{NAD}^{+\bullet}$  (ニコチン酸アミドアデノシンジヌクレオチド)への伝達反応と、(2) ATP (アデノシン三リン酸)の合成反応です。シアノバクテリア・緑藻・高等植物のような「酸素発生型光合成生物」は、 $\text{H}_2\text{O}$  を電子と  $\text{H}^+$  (プロトン)の供給源として使用していますが、「嫌気性光合成バクテリア」は、電子の供給源として  $\text{H}_2\text{S}$  や有機酸を使用しています。

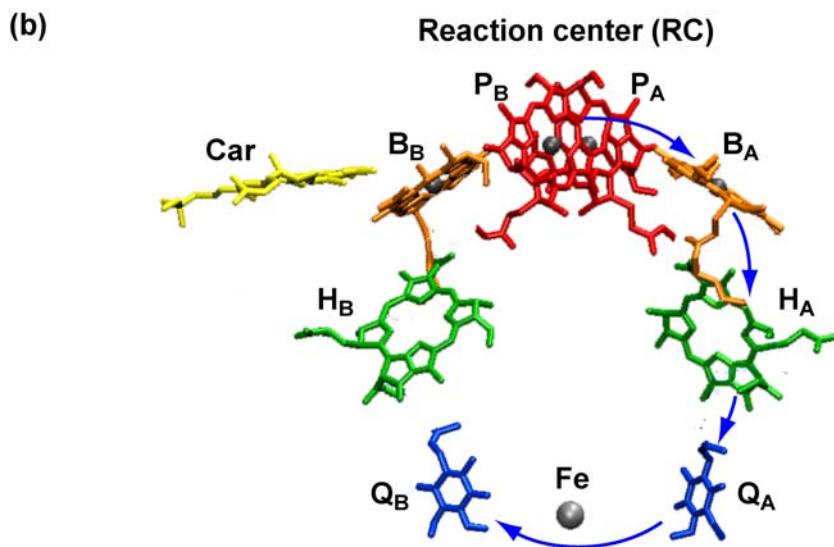
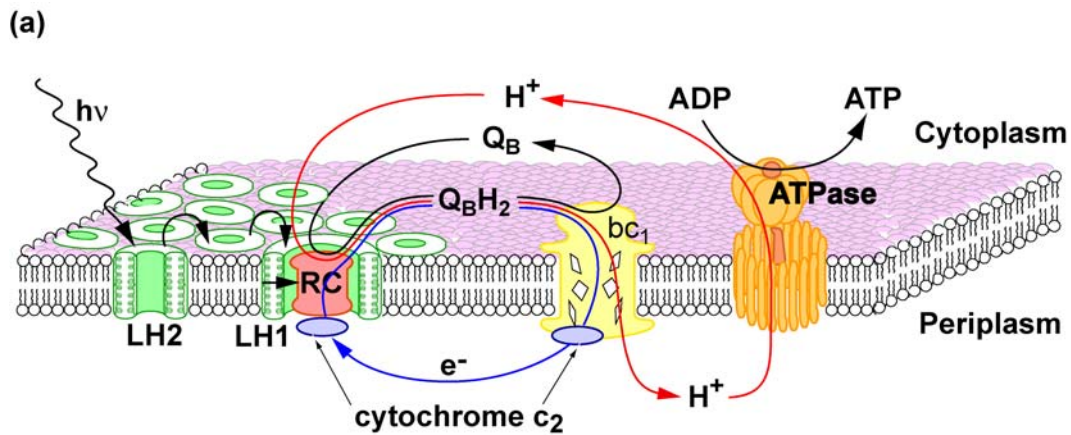


図1. (a)紅色光合成細菌の光合成膜の模式図。入射した光のエネルギーが、BChlの $Q_y$ 励起エネルギーとして、LH2アンテナ複合体 → LH1アンテナ複合体 → 光反応中心の順に伝達される様子と、それを用いて光反応中心内で環状電子伝達反応（青線）が駆動される様子が示されています。更にキノンの酸化・還元サイクル  $Q_B \leftrightarrow Q_BH_2$ （黒線）を媒介として、チトクロム  $bc_1$  複合体の働きにより、環状電子伝達反応が、 $H^+$ の膜内側から外側への輸送をひき起こす様子も示されています（赤線）。この「 $H^+$ 濃度勾配」を用いてATPaseがADPと無機リン酸からATPを合成するのです。(b)光反応中心内の色素の配置と電子伝達反応（青線）が示されています。スペシャルペアーBChl ( $P_A, P_B$ ) 内での励起と電荷分離は、→ アクセサリーBChl ( $B_A$ ) → バクテリオフィオフィチン( $H_A$ ) → キノンA ( $Q_A$ ) → キノンB ( $Q_B$ ) の電子伝達反応をひき起こします。なお、還元条件下で逆電子移動により「電荷の再結合」と「三重項の生成反応」が起こりますが、スペシャルペアー ( $P_A, P_B$ ) → アクセサリーバクテリオクロロフィル( $B_B$ ) → カロテノイド( $Car$ )の順に起こる「三重項エネルギー伝達反応」と「カロテノイドによる熱エネルギーへの散逸」が起こることが知られています。

紅色光合成細菌は、電子伝達と  $H^+$  の膜の一方から他方への運搬のために「光合成単位」という最も単純な光合成系を使っています。図1は、細菌の光合成膜の様子を示しています。光合成単位は、「光反応中心」と、「2種類のアナテナ複合体」つまり光反応中

心を取り囲む LH1 アンテナ複合体と<sup>[5,6]</sup>その周辺に存在する LH2 アンテナ複合体<sup>[7]</sup>から構成されていて、先に述べたように LH2 → LH1 → 光反応中心の順にエネルギーの伝達が行われます<sup>[8,9]</sup>。

2 次元的配列をもつ LH1, LH2 アンテナ複合体によって集められたバクテリオクロロフィルの励起エネルギーは、光反応中心の「スペシャルペアーバクテリオクロロフィル」(870 nm に吸収をもつので P870 と呼ばれます) に到達して、その励起状態(P870\*)を生成させます。この励起状態は、P870 内で電荷分離を引き起こし、放出された電子は一方の「アクセサリバクテリオクロロフィル」(B<sub>A</sub>)<sup>[10]</sup>を経由して、「バクテリオフィオフィチン」(H<sub>A</sub>)に移動し、さらに電子は「キノン A」(Q<sub>A</sub>)を経て、「キノン B」(Q<sub>B</sub>)に伝達されます。これらの段階的電子伝達反応の結果、P870\*<sup>•</sup>という正電荷と Q<sub>B</sub><sup>•</sup>という負電荷が、長い距離を隔てて分離して安定化します。最終電子受容体 Q<sub>B</sub> は 2 つの電子を受け取ると、水中から 2 つのプロトンを取り込んで「Q<sub>B</sub>H<sub>2</sub>」となり、光反応中心を離れて光合成膜中を拡散して行きます。その間に、新しいキノン分子が、Q<sub>B</sub> の結合サイトに結合します。一方、Q<sub>B</sub>H<sub>2</sub> 分子は bc<sub>1</sub> 蛋白質複合体により「電子」と「H<sup>+</sup>」を分離放出し、電子が環状電子伝達系を移動する一方で、H<sup>+</sup> が膜中を移動して「H<sup>+</sup> の濃度勾配」を形成します。膜中に配置するもう一種類の蛋白質「ATPase」は、この「H<sup>+</sup> 濃度勾配」を利用して ADP と無機リン酸から ATP を合成します。最後に、酸化されたまま残されていた「P870\*<sup>•</sup>」は、水溶性チトクロム c<sub>2</sub> によって運ばれた電子によって中和されます。ここで再び「環状電子伝達反応」がスタートすることが可能になるのです。

以上を要約すると、「光エネルギー」から変換された「酸化還元エネルギー」が、キノンサイクルを駆動して、膜内外にプロトンの濃度勾配を形成し、その「電気化学エネルギー」を用いて ATP が合成され、最終的には「物質のエネルギー」に変換されるということになります。

## 1.2 光合成色素による集光作用

### 1.2.1 バクテリオクロロフィル

「色素」とは、光を吸収して生命体に色彩を与えるものです。代表的な光合成色素であるクロロフィルは、バクテリアから高等植物に至る多種類の光合成生物に「普遍的」に存在する色素です。クロロフィルは、緑色から青緑色の色を与えますが、それは「白色光」からこれらの光を吸収しないのでそのように見えるのです。光合成系でクロロフィルは、「アンテナ複合体」で光を吸収したり一重項エネルギー伝達を行ったりする一方、「光反応中心」で電荷分離を起こしたり電子伝達反応を媒介したりするという、いろいろな役割を演じています<sup>[11]</sup>。50種類以上の構造の異なるクロロフィルのうち<sup>[12]</sup>、植物に存在するクロロフィル *a* とクロロフィル *b*、それからバクテリアに存在するバクテリオクロロフィル *a*（以下 BChl と略す）が、特によく知られています。嫌氣的に光合成を行う紅色光合成バクテリアが大量に含んでいる BChl は、上記の「光エネルギーの吸収・伝達反応」や「電荷分離・電子伝達反応」に関連して、最も詳しく研究されている色素です。BChl の分子構造が図 2 の左側に示してありますが、テトラピロール環が 4 つ「平面」を形成するように集合し、中心金属マグネシウムと周りの N 原子が配位結合をしています<sup>[12]</sup>。その結果生じる 5 つの 5 員環は、時計回りに A, B, C, D, E と名付けられています。

BChl のアセトン溶液中での吸収スペクトルを、図 2 の右側に示しています。吸収スペクトルに見られる電子遷移は「4 状態モデル」で説明できることが、Martin と Gouterman によって示されています（総説として 13, 14 を見て下さい）。これらの遷移に主に関係する 4 種類の電子状態は、2 つの最高占有軌道即ち「HOMO」と「HOMO-1」と、2 つの最低非占有軌道即ち「LUMO」と「LUMO+1」です。HOMO と HOMO-1 から LUMO への一対の低エネルギー遷移は、「Q バンド」と呼ばれ、HOMO と HOMO-1 から LUMO+1 への一対の高エネルギー遷移は「B バンド」または「ソーレー帯」と呼ばれています。それぞれの電子遷移は、強度と向きの異なる独自の「遷移双極子モーメント」（遷移に伴う双極子モーメントの変化）を持って

います。最も低エネルギー（長波長）側の遷移は、y 軸方向の遷移双極子モーメントをもつので、「 $Q_y$  遷移」と呼ばれますが、スペクトル中では 769 nm に現れています。この遷移は平面偏光した光の「電気ベクトル」が、y 軸と一致したときに最も強い吸収を示します。もう一つ上の低エネルギー遷移は、x 軸方向に遷移双極子モーメントを持つので、「 $Q_x$  遷移」と呼ばれていますが、これは 577 nm に現れています。一方、高エネルギー遷移のソーレー帯は、多数の成分の混合となっているので「遷移モーメントの方向」は定義できませんが、これは 357 nm に現れています。アンテナ複合体での集光作用と関連して、BChl の  $Q_x$  と  $Q_y$  吸収帯は「カロテノイドからバクテリオクロロフィルへの一重項エネルギー伝達」において<sup>[15,16]</sup>、最も重要な役割を演じています。ここでは、遷移モーメントの相互の向きが、エネルギー伝達の効率を決定しています。

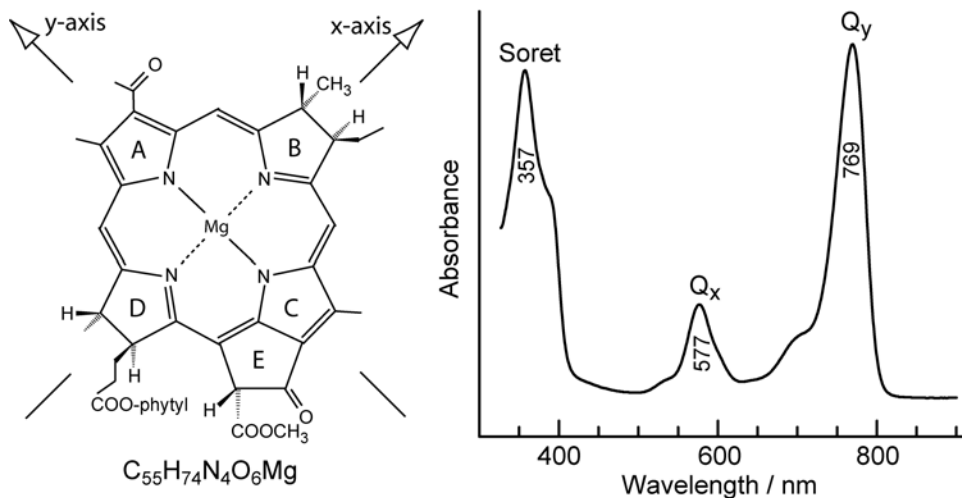


図2. バクテリオクロロフィル *a* (BChl と省略) の化学構造 (左側) と、そのアセトン溶液中の吸収スペクトル (右側)

### 1.2.2 カロテノイド

カロテノイドは2番目に重要な「光合成色素」です。この色素は紫・赤・黄色に果物・花・根などを彩っていますが、植物や藻類の緑色は、カロテノイドの黄色とクロロフィルの青色の両方に由来しているのです。カロテノイドは光合成系で2つの重要な役割、即ち「補助集

光作用」と「光保護作用」を果たしています（総説 17-20 を見て下さい）。「補助集光作用」においてカロテノイドは、BChl が吸収できない「500 nm 付近の光」を吸収して、隣接する BChl に一重項励起状態のエネルギーとして伝達するのです。「光保護作用」においてカロテノイドは、三重項励起状態にある BChl を消去して、三重項エネルギー移動により危険な「一重項酸素」が発生するのを防いでいるのです。

カロテノイドの基本構造は、8つの「イソプレノイド単位」が連なって共役鎖を構成した「C<sub>40</sub>炭化水素骨格」から成っています<sup>[21]</sup>。図3の左側には、共役二重結合の数( $n$ )の異なる「5種類のバクテリア由来のカロテノイド」が示してありますが、これらは、本研究で主として用いたものです。カロテノイドの光学的性質は、共役二重結合数  $n$  によって決められています。

全トランス-カロテノイドの共役鎖は、近似的に C<sub>2h</sub> 対称をもっていますが（両端のグループとメチル基を除いてみてください）、この対称性によって、 $k^1A_g^-$ ,  $l^1B_u^-$ ,  $m^1A_g^+$ ,  $n^1B_u^+$  と 4種類に分類される電子状態を生み出すこととなります。ここで左肩の添字 ‘<sup>1</sup>’ は、一重項励起状態であることを示し、右肩の添字 + と - は Pariser の符号と呼ばれる電子構造の対称性を表しており<sup>[22,23]</sup>、対称中心に対して A<sub>g</sub> (対称) と B<sub>u</sub> (逆対称) は波動関数の対称性を表すのによく使われる記号です。（対称性に関しては教科書を見て下さい。）  $k, l, m, n$  はエネルギーの低い方から高い方へ電子状態を番号付けしたものです。（ここに用いた「 $n$ 」は共役二重結合数を表す「 $n$ 」と異なることに注意して下さい。）基底  $l^1A_g^-$  状態から 1 光子を吸収して起こる光学遷移（1 光子吸収）に関して、 $m^1A_g^+$  状態と  $n^1B_u^+$  状態は「光学許容状態」に分類され、 $k^1A_g^-$  状態と  $l^1B_u^-$  状態遷移は「光学禁制状態」に分類されます。カロテノイドの一重項状態の配列順序「 $l^1B_u^+ > 2^1A_g^- > l^1A_g^-$ 」は、現在ではよく知られています。

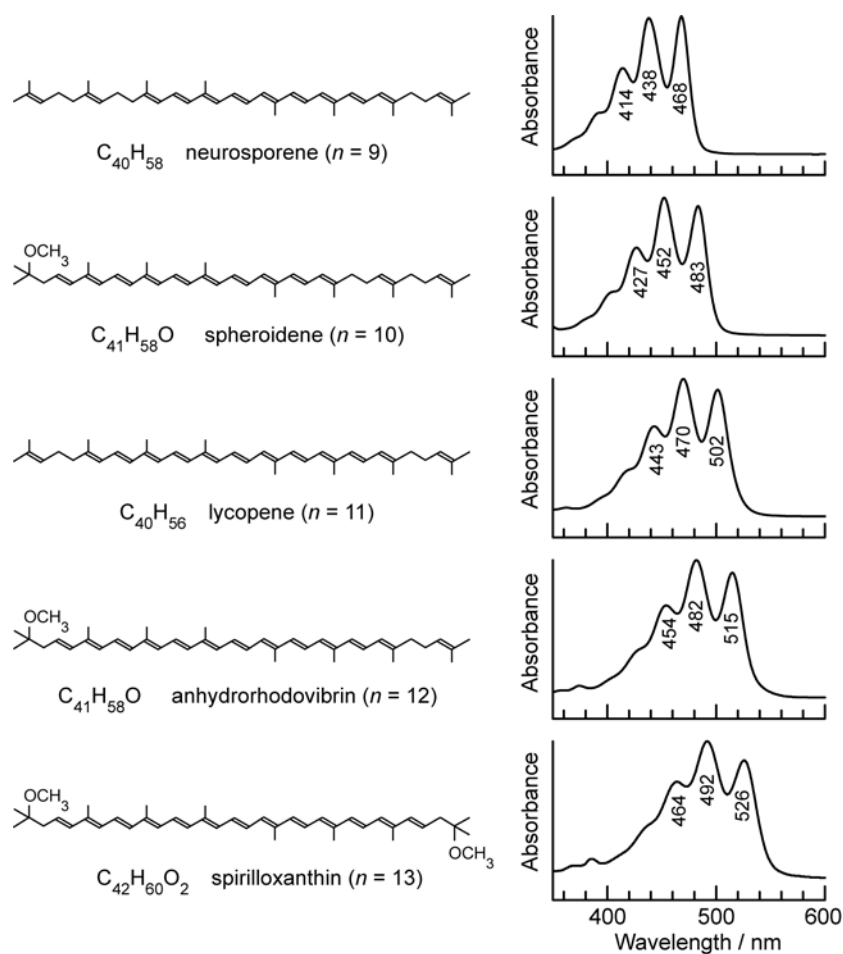


図3. 共役二重結合数  $n = 9-13$  をもつ光合成バクテリア由来のカロテノイドの化学構造 (左側) と、それらの  $n$ -ヘキサン溶液の吸収スペクトル (右側)

図3の右側には、上記の5種類のカロテノイドのヘキサン溶液の吸収スペクトルが示されています。全トランス-カロテノイドの、「光学許容  $1^1B_u^+ \leftarrow 1^1A_g^-$  遷移」は、近紫外から可視領域にはっきりと現れます。実はこの吸収は、 $C=C$  伸縮振動 ( $\sim 1520\text{ cm}^{-1}$ ) と  $C-C$  伸縮振動 ( $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ) の振動構造の重なりなのですが<sup>[24]</sup>、それらは重なり合って見かけ上、4本のピークとなって現れています。この吸収は、周囲の溶媒や蛋白質の色素との「分子間相互作用」の影響を強く受けます。特に「非極性溶媒」に溶解した「非極性カロテノイド」においては、誘起双極子(分散)相互作用<sup>[25]</sup>が主役を演じ、吸収帯を長波長側へシフトさせることがよく知られています。この「溶媒効果」は、カロテノイドが「アンテナ複合体」や「光反応中心」に埋め込まれたときに、どのように「 $1^1B_u^+$  エネルギー」が調整されているかを知る上で、



極めて重要です。「光学禁制  $2^1A_g^- \leftarrow 1^1A_g^-$  遷移」は、 $1^1B_u^+$  状態との電子状態混合によって「部分的光学許容」となり、その結果として現れる「微弱な蛍光」を「高感度蛍光分光法」を用いて検出することにより、初めて  $2^1A_g^-$  状態の存在を証明することができたのです<sup>[20,26]</sup>。カロテノイドの共役鎖が長くなると、「 $1^1B_u^+$  状態」と「 $2^1A_g^-$  状態」とのエネルギーギャップが広がり、電子状態の混合が減少するので、それに伴って蛍光強度が減少し、「 $2^1A_g^-$  状態のエネルギー」を蛍光によって決定することは極めて困難となります。光合成系でのエネルギー伝達のメカニズムを理解する上で、この「隠れた  $2^1A_g^-$  状態」の検出は極めて重要なので、このためにあらゆる努力が払われました。(1)リコペン、 $\beta$ -カロテン、ミニ-9- $\beta$ -カロテンの共鳴ラマン励起プロフィールの測定<sup>[27,28]</sup>、(2)ヌロスポレン、スフェロイデン<sup>[29]</sup>、 $\beta$ -カロテン<sup>[30]</sup>、ビオラキサンチン、ゼアキサンチン<sup>[31]</sup>のヘキサン溶液の蛍光分光、(3)ゼアキサンチン、ビオラキサンチンのメタノール溶液<sup>[32]</sup>、*Rba. sphaeroides* 2.4.1 の LH2 複合体に結合したスフェロイデン、*Rps. acidophola* の LH2 複合体に結合したロドピングルコシド<sup>[33]</sup>等の近赤外領域に現れる  $1^1B_u^+ \leftarrow 2^1A_g^-$  過渡吸収分光がその例です。

カロテノイドの「一重項励起状態のダイナミクス」を  $1^1B_u^+$  状態と  $2^1A_g^-$  状態を用いて記述することが出来るようになるまでに 30 年近くかかりました。カロテノイドからバクテリアオクロフィルへのエネルギー伝達が、 $1^1B_u^+$  と  $2^1A_g^-$  からの「2 つのエネルギー伝達チャンネル」を用いて説明されるようになったのです。しかしながら、Pariser の符号<sup>[22]</sup>を用いた選択則<sup>[23]</sup>によれば、符号が異なる電子状態間での「振電相互作用」は禁制になり、この相互作用が媒介する「 $1^1B_u^+ \rightarrow 2^1A_g^-$  内部転換（緩和）」も禁制になってしまうのです。従ってこの中間に他の電子状態があることが予測されました。

さて、二電子励起までの電子状態の相関を考慮した「Pariser-Parr-Pople (PPP) 法」( $\pi$ 電子のみを考慮した電子状態の計算)<sup>[34-36]</sup>を用いて  $5 \leq n \leq 8$  のポリエン鎖の「一重項エネルギー」を計算した結果<sup>[37,38]</sup>を、カロテノイド( $n=9-13$ )の場合に外挿すると、 $n=9, 10$  のときには、 $1^1B_u^+$  状態のみが  $1^1B_u^+$  状態と  $2^1A_g^-$  状態の間にあり、 $n=11-13$  のときには、 $3^1A_g^-$  状態と

$1^1B_u^-$  状態とが  $1^1B_u^+$  状態と  $2^1A_g^-$  状態の間に存在することが予測されました。

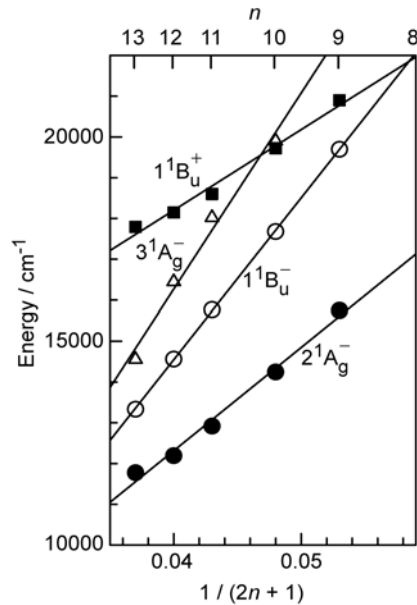


図4. 結晶の共鳴励起ラマン励起プロフィールの測定により決定した「カロテノイドの $1^1B_u^+$ ,  $3^1A_g^-$ ,  $1^1B_u^-$ ,  $2^1A_g^-$ 一重項励起状態」のエネルギーダイアグラム。各測定点はミニ-9-β-カロテン ( $n=9$ )、スフェロイデン ( $n=10$ )、リコペン ( $n=11$ )、アンヒドロロドビブリン ( $n=12$ )、スピロロキサンチン ( $n=13$ ) 結晶の測定点を表します。各励起状態のエネルギーは、 $1/(2n+1)$  の関数として直線で表されます。

光学禁制  $1^1B_u^-$  状態の存在は、スフェロイデン結晶について<sup>[24]</sup>、更にリコペン、β-カロテン、ミニ-9-β-カロテン<sup>[28]</sup>について、「共鳴ラマン励起プロフィールの測定」によって実験的に証明されました。この研究は更に発展して、5種類のカロテノイド、即ちミニ-9-β-カロテン ( $n=9$ )、スフェロイデン ( $n=10$ )、リコペン ( $n=11$ )、アンヒドロロドビブリン ( $n=12$ )、スピロロキサンチン ( $n=13$ ) について、「 $3^1A_g^-$  状態の発見」<sup>[39]</sup>と「 $1^1B_u^-$  状態のエネルギー値の確定」に私達を導きました。このように決定した「カロテノイドの一重項状態のエネルギーダイアグラム」を図4に示してあります。

上に述べた光合成系のカロテノイドにおける「新しい電子状態の発見」を基に修正された「エネルギーの配列」を基礎に、私はカロテノイドの励起状態のダイナミクスを再検討しました。博士課程後期課程での私の研究の目的は、新しく見出された  $1^1B_u^-$  状態に注目して、「カロテノイド分子内での内部転換」と「カロテノイドから BChl へのエネルギー伝達」における役割を明らかにし、「カロテノイドの集光作用」についてより深い洞察を得ることでした。

### 1.2.3 紅色光合成バクテリアのアンテナ複合体

光合成バクテリアは、極めて優れた集光能力をもっています。*Rba. sphaeroides*、*Rsp. molischianum*、*Rps. acidophila* 等の非硫黄紅色光合成バクテリアにおいて、光合成色素の主要成分であるカロテノイドと BChl は光合成膜内に存在しています。殆ど全ての場合に、これらの色素は遊離した分子としてではなく、光反応中心と 2 種類のアンテナ複合体(LH1 と LH2)に結合して存在しています。LH2 アンテナ複合体の構成単位は、膜貫通型の $\alpha$ -ヘリックスをもつ「 $\alpha$ -ペプチドと $\beta$ -ペプチド」、そして「分子間相互作用」で結合する「3 分子の BChl」と「1 分子のカロテノイド」から出来ています。LH2 アンテナ複合体の構造は、最初に *Rps. acidophila* から取り出したものについて<sup>[40]</sup>、ひき続いて *Rsp. molischianum* から取り出したものについて<sup>[41]</sup>、X 線回折法を用いて決定されました。後者の構造が、図 5 に示してあります。8 個ずつの膜貫通型 $\alpha$ -ペプチド（青）と $\beta$ -ペプチド（紫）が、中心を共有する 2 つの $\alpha$ -ヘリックスのリングとして配列しています。それぞれのペプチド対には、2 種類の BChl が結合しています。8 個の B800 BChl はマクロサイクル(共役系)の面が光合成膜面とほぼ並行に、一方 16 個の B850 BChl は、マクロサイクル面が膜に垂直になるようにリング状に重なった配列をしているのが見られます。8 個のカロテノイド分子は、全トランス構造をとりつつ膜を貫通し、B800 BChl と一対の B850 BChl に接しています。一方、*Rps. acidophila* 由来の LH2 の構造は、*Rsp. molischianum* の LH2 の構造とよく似ていますが、大きさが少し異なっています。ここでは 9 本ずつの膜貫通型 $\alpha$ -ペプチドと $\beta$ -ペプチド、9 個の B800 BChl、18 個の B850 BChl、9 個のカロテノイドから成っています。

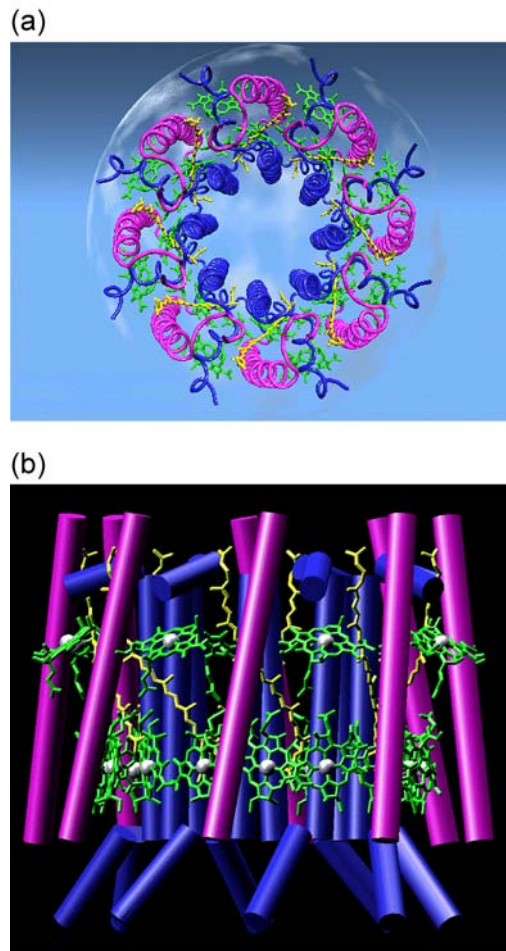


図 5. *Rsp. molischianum* の LH2 アンテナ複合体の立体構造。(a)膜面に対して垂直方向と、(b)平行方向から見た図。 $\alpha$ -,  $\beta$ -ペプチドは、それぞれ青色、紫色のヘリックスとして描かれています。B800 BChl (共役面がほぼ膜面に平行) と、B850 BChl (共役面が膜面に垂直) は緑色で、中心金属 Mg は灰色の球で、膜面を過ぎるカロテノイドは黄色で表してあります。

*Rsp. molischianum* から取り出した LH2 アンテナ複合体の吸収スペクトルを図 6 に示してありますが、BChl の一重項状態とカロテノイドの  $1^1B_u^+$  状態は、通常の吸収分光で容易に検出することができます。短波長側の 372 nm のピークはソーレー帯に、590 nm のピークは B800 BChl と B850 BChl の  $Q_x$  吸収帯に、そして 800 nm と 848 nm に分裂したピークは、それぞれ B800 BChl と B850 BChl の  $Q_y$  吸収帯に帰属されます。カロテノイドの吸収帯に関しては、529 nm のピークは  $1^1B_u^+ (\nu=0) \leftarrow 1^1A_g^-$  状態 ( $\nu=0$ ) の遷移に帰属されます。LH2 アンテナ複体内でのカロテノイドの吸収は、長波長側にシフトしていますが、溶液中の場合と同じように、 $n$  が増加すると長波長側にシフトします。他方、BChl の吸収帯は、ど

のアンテナ複体内でもほぼ一定の波長を示します。

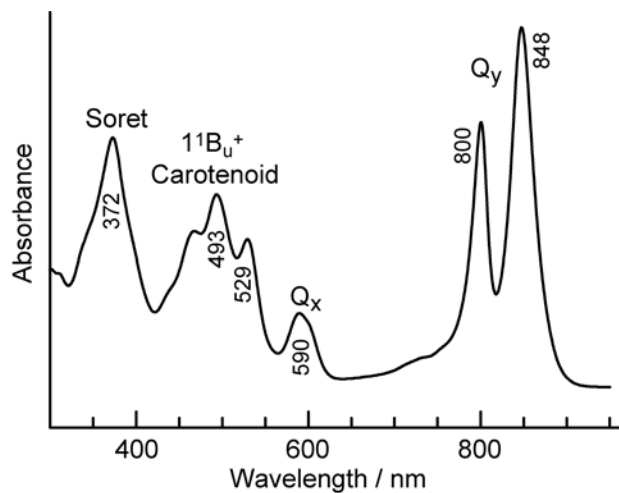


図 6. *Rsp. molischianum* の LH2 アンテナ複体の吸収スペクトル。各 BChl、カロテノイドに由来する吸収ピークの帰属も示しています。

紅色光合成細菌の「光反応中心」を取り囲む LH1 アンテナ複合体は、LH2 アンテナ複合体と似ていますが、大きさが非常に異なり 16 組の「 $\alpha$ -、 $\beta$ -ペプチド」からなる環状構造を形成しています<sup>[42-44]</sup>。現在の所、*Rsp. rubrum* の 8.5 Å 分解能の構造解析しかありませんが、恐らく 16 回対称をもっていると考えられています<sup>[42]</sup>。ここでは、B800 型の BChl は存在せず、B850 型 BChl 分子同士の強い相互作用を反映して、 $Q_y$  吸収帯が 880 nm まで長波長シフトしています<sup>[45]</sup>。LH2 複合体は、LH1 複合体を取り囲んでいますが、規則的配列を取っているかどうかは明らかにされていません。

溶液状態でのカロテノイドの「一重項内部転換」や「一重項状態から三重項状態への転換」の経路や時定数を決定してから、私はアンテナ複体内での「一重項→三重項転換」や、「カロテノイドから BChl への「 $1^1B_u^+$ 、 $1^1B_u^-$ 、 $2^1A_g^-$ 」の 3 つのチャンネル」を経由しての一重項エネルギー伝達」の時定数を決定して、最近見出された「 $1^1B_u^-$  状態が重要な役割」を演じていることを明らかにしました。

<参考文献>

- [1] J. Whitmarsh, Govindjee, in: G. S. Singhal, S. K. Sopory, K. -D. Irrgang, Govindjee (Eds.), Concepts in Photobiology: Photosynthesis and Photomorphogenesis, Kluwer Academic, Dordrecht, 1999, p. 11.
- [2] R. E. Blankenship, Molecular Mechanism of Photosynthesis, Blacwell Science, London, 2002.
- [3] R. K. Clayton, R. Haselkorn, J. Mol. Biol. 68 (1972) 97.
- [4] C. van Niel, Advance Enzimol. 1 (1941) 263.
- [5] K. R. Miller, Nature 300 (1982) 53.
- [6] T. Walz, R. Ghosh, J. Mol. Biol. 265 (1997) 107.
- [7] H. Zuber, R. Bruinsholz, in: H. Scheer, (Ed.), Chlorophylls, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 627.
- [8] T. G. Monger, W. W. Parson, Biochim. Biophys. Acta 460 (1977) 393.
- [9] R. van Grondelle, J. Dekker, T. Gillbro, V. Sundström, Biochim. Biophys. Acta 1187 (1994) 1.
- [10] T. Arlt, S. Schmidt, W. Kaiser, C. Lauterwasser, M. Meyer, H. Scheer, W. Zinth, Proc. Natl. Acad. USA 90 (1993) 11757.
- [11] V. Sundström, R. van Grondelle, in: H. Scheer, (Ed.), Chlorophylls, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 1097.
- [12] H. Scheer, in: H. Scheer, (Ed.), Chlorophylls, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 3.
- [13] L. K. Hanson, Photochem. Photobiol. 47 (1988) 903.
- [14] L. K. Hanson, in: H. Scheer, (Ed.), Chlorophylls, CRC Press, Boca Raton, 1991, p. 993.
- [15] J. K. Trautman, A. P. Shreve, A. A. Violette, H. A. Frank, T. G. Owens, A. C. Albrecht, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 87 (1990) 215.
- [16] A. P. Shreve, J. K. Trautman, H. A. Frank, T. G. Owens, A. C. Albrecht, Biochim. Biophys. Acta 1058 (1991) 280.
- [17] H. A. Frank, R. J. Cogdell, in A. Young, G. Britton (Eds.), Carotenoids in Photosynthesis, Chapman & Hall: London, 1993, p. 252.
- [18] Y. Koyama, M. Kuki, P. O. Andersson, T. Gillbro, Photochem. Photobiol. 63 (1996) 243.
- [19] Y. Koyama, R. Fujii, in H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, R. J. Cogdell, (Eds.), Advances in Photosynthesis Vol. 8, The Photochemistry of Carotenoids, Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 161.
- [20] R. L. Christensen, in H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, R. J. Cogdell, (Eds.), Advances in Photosynthesis Vol. 8, The Photochemistry of Carotenoids, Kluwer Academic Publishers, 1999, p. 137.
- [21] H. Pfander, Key to Carotenoids, Birkhäuser, Basel, 1987.
- [22] R. Pariser, J. Chem. Phys. 24 (1956) 250.
- [23] P. R. Callis, T. W. Scott, A. C. Albrecht, J. Chem. Phys. 78 (1983) 16.

- [24] T. Sashima, H. Nagae, M. Kuki, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* 299 (1999) 187.
- [25] K. Shulten, U. Dinur, B. J. Honig, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3927.
- [26] R. Fujii, K. Onaka, M. Kuki, Y. Koyama, Y. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 847.
- [27] T. Sashima, M. Shiba, H. Hashimoto, H. Nagae, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* 290 (1998) 36.
- [28] T. Sashima, Y. Koyama, Y. Yamada, H. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 5011.
- [29] R. Fujii, K. Onaka, M. Kuki, Y. Koyama, Y. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* 288 (1998) 847.
- [30] K. Onaka, R. Fujii, H. Nagae, M. Kuki, Y. Koyama, Y. Watanabe, *Chem. Phys. Lett.* 315 (1999) 75.
- [31] H. A. Frank, J. A. Bautista, J. S. Josue, A. J. Young, *Biochemistry* 39 (2000) 2831.
- [32] T. Polívka, J. L. Herek, D. Zigmantas, H. -E. Åkerlund, V. Sundström, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96 (1999) 4914.
- [33] T. Polívka, D. Zigmantas, J. L. Herek, Z. He, T. Pascher, T. Pullerits, R. J. Cogdell, H. A. Frank, V. Sundström, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 11016.
- [34] R. Pariser, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 466.
- [35] R. Pariser, R. G. Parr, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 767.
- [36] J. A. Pople, *Trans Faraday Soc.* 49 (1953) 1375.
- [37] P. Tavan, K. Schulten, *J. Chem. Phys.* 85 (1986) 6602.
- [38] P. Tavan, K. Schulten, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 4337.
- [39] K. Furuichi, T. Sashima, Y. Koyama, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 547.
- [40] G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* 374 (1995) 517.
- [41] J. Koepke, X. Hu, C. Muenke, K. Schulten, H. Michel, *Structure* 4 (1996) 581.
- [42] S. Karrasch, P. A. Bullough, R. Ghosh, *EMBO Journal* 14 (1995) 631.
- [43] H. Zuber, R. J. Cogdell, in R. E. Blankenship, M. T. Madigan, C. E. Bauer (Eds.), *Anoxygenic photosynthetic bacteria*, Kluwer Acad. Publishers: London, 1995, p. 315.
- [44] P. Qian, K. Saiki, T. Mizoguchi, K. Hara, T. Sashima, R. Fujii, Y. Koyama, *Photochem. Photobiol.* 74 (2001) 444.
- [45] R. Picorel, G. Bélanger, G. Gingras, *Biochemistry* 22 (1983) 2491.