

視覚の初期過程における光化学反応

神取 秀樹

名古屋工業大学 (〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)

Primary Photoreaction Processes in Vision

Hideki KANDORI

Nagoya Institute of Technology, gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi 466-8555

(Received September 11, 2002)

This article reviews the primary reaction processes in rhodopsin, a light-sensor protein in our vision. Rhodopsin has an 11-cis retinal as the chromophore, which binds covalently with a lysine residue through a protonated Schiff base linkage. Picosecond time-resolved spectroscopy of 11-cis locked rhodopsin analogs revealed that the cis-trans isomerization of the chromophore is the primary reaction in rhodopsin. Then, generation of femtosecond laser pulses in the 1990s made it possible to follow the process of isomerization in real time. Formation of photorhodopsin within 200 fs was observed by a transient absorption (pump-probe) experiment, which also revealed that the photoisomerization in rhodopsin is a vibrationally coherent process. Femtosecond fluorescence spectroscopy directly captured excited-state dynamics of rhodopsin, so that both coherent reaction process and unreacted excited state were observed. Faster photoreaction of the chromophore in rhodopsin than that in solution implies that the protein environment facilitates the efficient isomerization process.

Key Words: Rhodopsin, Retinal, Isomerization, Quantum yield, Protein environment

1. はじめに

ロドプシンは我々の視覚における光センサーとして光を情報へと変換する¹⁾。光を吸収するための発色団は11シス型のレチナールであるが、レチナールは生体膜を7回貫通した蛋白質の内部に存在し、リシン側鎖(ウシロドプシンの場合、296番目のリシン)との Schiff 塩基結合により蛋白質につながっている (Fig. 1)。Schiff 塩基はプロトン化しており、正電荷を安定化するために解離したカルボン酸(ウシロドプシンの場合、113番目のグルタミン酸)が存在する。共役二重結合鎖に非局在化した π 電子は、このような静電的相互作用の影響を大きく受けることになり、結果として様々な電子励起状態とのエネルギー差を生ずる。我々が様々な色を楽しめるのも、ロドプシン以外に青色を吸収する光センサー蛋白質や赤色を吸収する光センサー蛋白質が存在するためであるが、いずれもロ

ドプシンと全く同一のレチナールを発色団としている¹⁾。蛋白質との相互作用の違いによって、様々な「色」が与えられているのである。

ロドプシンは太陽輻射がいちばん強い500 nm付近(緑色光)に吸収の極大をもち、明るいところに出すと美しい赤色に見える。ただし注意をしないと、赤色はあっという間に失われてしまう。ロドプシンの効率よい光反応によって、視興奮をもたらす蛋白質部分の構造変化が起るためである。ロドプシンを少し冷やして光を照射すると、赤色が橙色になり、それから黄色へと変化する様子を観察することができる。これは温度を下げることで、ロドプシンの光退色過程における中間体の寿命が延びたためである。これまでに知られているロドプシンの中間体(ウシロドプシンの場合)をFig. 2に示した。橙色の中間体はmetarhodopsin-I、黄色の中間体はmetarhodopsin-IIである。このようにロドプシンの反応過程は温度を下げるか、あるいは高い時間分解能の測定系を用いて捉えることができる。

それでは視覚の初期過程では何が起っているのだろうか？我々の視覚は高い光感度をもつことが知られているが、この性質はロドプシン自身の光反応の性質に他ならない。本稿で紹介するように、その光化学反応とはレチナールのシストランス異性化反応であり、ロドプシンの超高速、高効率異性化反応こそが我々の視覚の分子

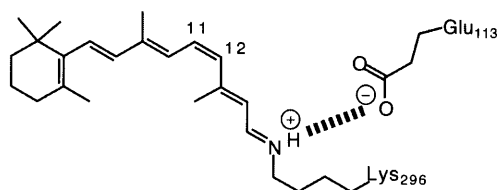


Fig. 1 Chromophore structure of bovine rhodopsin.

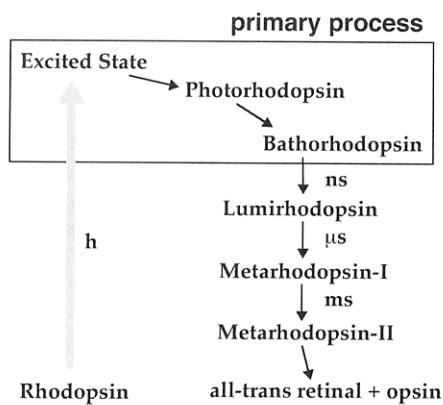


Fig. 2 Photobleaching process of bovine rhodopsin. The primary process is shown in the frame, which involves excited state of rhodopsin, photorhodopsin and bathorhodopsin.

論的な基盤となっているのである。ロドプシンにおける特異な光反応の性質は低温分光法などさまざまな研究方法によって明らかにされてきたことであるが、初期過程がどのような反応であり、どのような時間領域で起こっているのか、といった最も根元的な問いは超短パルスを用いた超高速分光によって明らかになった。特にフェムト秒レーザーパルスは、ロドプシンの電子励起状態における異性化反応過程を直接捉えることを可能にした。本稿では、視覚の初期過程における光化学反応の研究について、その歴史とともに紹介する。

2. 視覚における初期反応研究の歴史

1960年代にYoshizawaとWaldらはロドプシンを87 Kで照射するとスペクトルが長波長シフトした中間体が生成することを発見した²⁾。「スペクトルが赤色シフトした」ことからbathorhodopsinと命名されたこの中間体において、彼らはレチナールが11シス型から全トランス型に異性化したものの構造的に捻れや歪みがあり、このため基底状態のエネルギーレベルが高くなって長波長シフトが実現したものと考えた²⁾。ロドプシンの初期過程とは、レチナールの異性化によって歪んだトランス型の発色団構造を形成し、これが緩和する過程で蛋白質の構造変化が誘起されるというモデルを提示したのである。Yoshizawaらによるこの考え方は、ロドプシンの反応ダイナミクスに関して現在、受け容れられているものであり、得られる情報が限られていたことを考えるとまさに卓見と言えるが、同時に低温で観測された現象がはたして我々の目の中でも起こっているのか、という批判があったのは当然のことであった。ロドプシンの光化学初期過程を生理的条件下で捉えるためには、超短パルスを用いたレーザー分光の適用が不可欠であった。

ピコ秒パルスを用いた最初の時間分解測定は、Buschらにより1972年に行われ、bathorhodopsinの生成が室温で6ピコ秒以内に完了することが報告された³⁾。このような超高速現象の観測は、視覚の初期過程がユニークな性質をもつことを浮き彫りにするとともに、「異性化説」に疑問を呈

することにもつながった。なぜならば、Fig. 1で11位をシスからトランスへ変化させるような「大きな」構造変化を起こすには、速すぎる反応だと考えられたからである。実際に同じグループは極低温でのピコ秒レーザー分光の結果、非アレニウスの温度依存性と大きな重水素効果からロドプシンの初期反応のモデルとして「プロトン移動説」を提案している⁴⁾。プロトン移動は限られた分子運動のもとでも可能であり、時間スケールを考えると、こちらのほうが妥当な考えかもしれない。さらにピコ秒レーザー分光を用いてbathorhodopsinの前に短波長産物(hypso-rhodopsinと呼ばれた)が観測される⁵⁾など、初期反応産物に関してもややこしい状況になった。

これらの状況を打開したのは、レーザー光強度に注意を払った一連の実験であった。Shichidaらはウシ、イカ、タコロドプシンのピコ秒レーザー実験の結果、十分に弱いレーザー光の条件では、bathorhodopsinの前に生成するのはより長波長シフトした中間体、photorhodopsinであることを明らかにした(Fig. 2)⁶⁾。さらにhypso-rhodopsinはレーザー光強度が強い場合の多光子産物であることをつきとめた⁷⁾。レーザー分光実験においてS/N比を高めるためにはレーザー光強度を高め、多くの分子を反応させればよいが、ロドプシンの場合、中間体が光を吸収してさらに複雑な反応が観測されたのである。室温という生理的条件下での測定を実現するピコ秒レーザー分光においては、多光子反応という非生理的条件下が多くの「見かけの現象」を導く結果となった。例えば、「プロトン移動説」の根拠となった実験ではロドプシン1分子あたり10光子以上というきわめて特殊な条件で光照射が行われており⁴⁾、極低温レーザー実験という困難な実験条件を差し引いても、目の中で起こる(生理的)反応を実験室で行ったとはとても言うことができない。実際に我々の弱いレーザー光照射の条件では、彼らが観測したような重水素の効果は全く観測されていない⁸⁾。なお、これらフェムト秒分光以前の研究例は、筆者らが10年ほど前に英文総説に詳しく紹介しており⁹⁾、興味のある方はそちらを参考にされたい。

3. 視覚の初期反応：シストランス異性化

ロドプシンの光反応が超高速の時間領域でその特異なポテンシャル面に沿って進行することは、光反応の温度依存性や励起波長依存性が乏しい¹⁰⁾ことや蛍光の量子収率が小さい¹¹⁾ことなどから示唆されていた。このような結果をもとにして、ロドプシンにおける初期過程のポテンシャル面は電子励起状態で反発的なポテンシャルをもつと考えられた。これがロドプシンの特徴である高い反応効率(産物生成の量子収率は0.67)をもたらすのであろう。問題はこのときの反応座標が何か、という点である。11シスからトランスへの異性化が起こることは間違いないが、はたしてそれは光励起直後に起こることであろうか？

我々は、ロドプシンの初期過程が異性化であるか否かを検証するため、コロンビア大学の中西グループ、神戸

薬科大学の伊藤グループと共同で、異性化をブロックしたレチナールを発色団とするロドプシンアナログの超高速分光を行った^{12,13}。具体的には、11シス型を5員環や7員環、8員環で固定したレチナールアナログを発色団とするロドプシン試料を作製し、ピコ秒の吸収および蛍光分光を行った。それまでに行われた低温分光やナノ秒フォトリスの結果から、これらのアナログはいずれも退色しないことが知られていたが、超高速分光は、リングの大きさに依存して光反応が異なることを示した(Fig. 3)。例えば、5員環固定のロドプシンでは反応中間体が生成せず、長寿命化(85 ps)した励起状態だけが観測された¹²。これは、視覚の初期過程がシス-トランス異性化であることを示す実験事実と考えられる。ところが、7員環ロドプシンでは最初の間mediateであるphotorhodopsinが¹²、8員環ロドプシンでは次のintermediateであるbathorhodopsinまで¹³が観測された。この一見、矛盾する実験事実、環状構造のねじれの自由度との高い相関によって説明された。すなわち、フェムト秒で起こるロドプシンの初期反応は異性化であり、ピコ秒からナノ秒にかけて進行する緩和過程は、蛋白質部分との相互作用によるC11=C12のねじれの緩和を伴うというものである。このような系統的な研究によって、ロドプシンの初期反応は光異性化であることが現在では広く認められている。

4. 視物質ロドプシンのフェムト秒分光

ロドプシンの光化学初期過程である異性化反応は、それではどのくらいの時間スケールで起こるのであろうか？これを捉えるにはピコ秒レーザーパルスは十分でないことがわかってきたが、実際にフェムト秒パルスの実現は視覚の初期過程の研究に劇的な転機を与えることになった。フェムト秒レーザーパルスを用いて現在までに報告された視物質ロドプシンの研究をTable 1に示した¹⁴⁻²⁷。

ロドプシンに対する最初のフェムト秒分光は1991年、

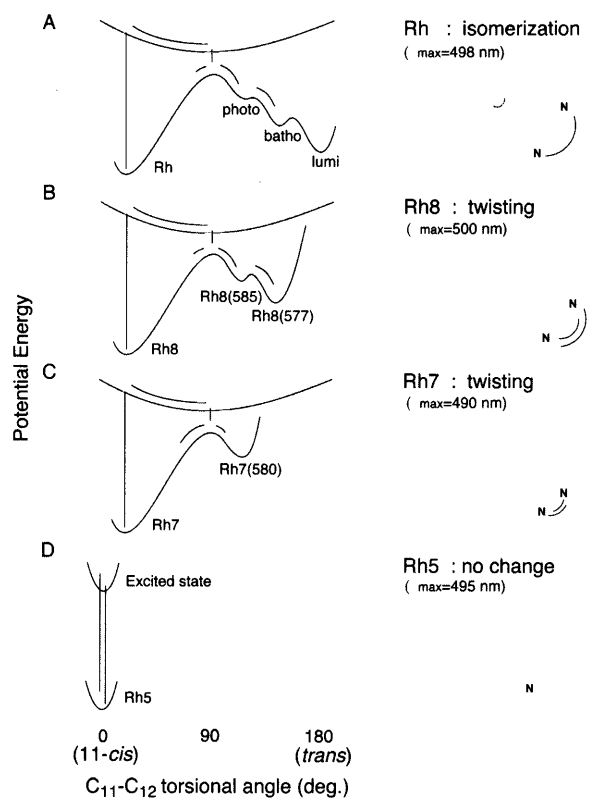


Fig. 3 Schematic drawing of ground- and excited-state potential surfaces along the 11-ene torsional coordinates of the chromophore of rhodopsin (A), 8-membered rhodopsin (B), 7-membered rhodopsin (C), and 5-membered rhodopsin (D). This figure is modified from Mizukami et al.¹³

米国の2グループによって報告された^{14,15}。ところが興味深いことに、カリフォルニアのグループは最初の間mediate生成が200 fs以内で完了するとい¹⁴、ニューヨークのグループは3 psで起こる¹⁵と結論した。一方Taijiらは、タコロドプシンの測定を行い、0.4 ps, 2 ps という2つの速

Table 1 Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy of Rhodopsin.

Authors	Year	Sample	Spectroscopy	Pulse property	References
Schoenlein et al.	1991	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, 35 fs, probe: 450-580 nm, 10 fs	[14]
Yan et al.	1991	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, probe: 520-620 nm, time-resolution: 300 fs	[15]
Taiji et al.	1992	Rh (octopus)	pump-probe	pump: 525 nm, 300 fs, probe: 400-1000 nm	[16]
Schoenlein et al.	1993	9-cis Rh	pump-probe	pump: 500 nm, 40 fs, probe: 450-670 nm, 10 fs	[17]
Peteanu et al.	1993	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, 35 fs, probe: 490-670 nm, 10 fs	[18]
Wang et al.	1994	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, 35 fs, probe: 490-620 nm, 10 fs	[19]
Wang et al.	1996	13-dm Rh	pump-probe	pump: 500 nm, 40 fs, probe: 470-650 nm, 10 fs	[20]
Kandori et al.	1996	8-membered Rh	fluorescence	excitation: 444 nm, emission: 550-670 nm, time-resolution: 180 fs*	[21]
Kobayashi et al.	1998	Rh (octopus)	pump-probe	pump: 525 nm, 300 fs, probe: 400-1000 nm	[22]
Chosrowjan et al.	1998	Rh	fluorescence	excitation: 430 nm, emission: 578, 635 nm, time-resolution: 210 fs*	[23]
Haran et al.	1999	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, probe: 580-900 nm, time-resolution: 100-140 fs*	[24]
Yan et al.	2001	Rh	pump-probe	pump: 500 nm, probe: 570, 605 nm, time-resolution: 300 fs	[25]
Kandori et al.	2001	Rh	fluorescence	excitation: 430 nm, emission: 530-780 nm, time-resolution: 210 fs*	[26]
Kandori et al.	1995	PSB11/MeOH	fluorescence	excitation: 444 nm, emission: 605, 695 nm, time-resolution: 170 fs*	[27]

In sample condition column, animals are bovine except for two reports on octopus. 13-dm Rh: 13-demethylrhodopsin. PSB11/MeOH: protonated Schiff base of 11-cis retinal in methanol.

*cross correlation width.

度成分を報告した¹⁶⁾。このようにピコ秒分光の場合と同様、最初の報告は異性化反応の起こる時間領域についてかえって混乱を与えることになった。

カリフォルニアのグループの実験は 35 fs の励起光、10 fs のプローブ光という当時、最高の時間分解能の装置を用いて行われた。そして彼らはこの装置を用いて、その後も次々と論文を出版した¹⁷⁻²⁰⁾。彼らの解釈は、異性化産物である photorhodopsin の生成が 200 fs で完了するというものであるが、生成の時定数は 100 fs 程度と見積もられ、これはレチナル分子を構成する炭素原子間の伸縮振動のわずかに数周期程度の時間である。20 年前に、シスがトランスになるのにピコ秒で起こっているのか、ということが問題になっていたことを考えると、驚くべき速さである。彼らは、励起状態から基底状態への無輻射遷移を考慮した従来からのモデル(断熱的なポテンシャル交差のもとづく)では、このような超高速異性化を説明するのが困難であると考え、非断熱的なポテンシャル交差により励起状態と基底状態が強く相互作用するモデルを提唱した¹⁸⁾。そして非断熱的なポテンシャル面での励起波束のふるまいを Landau-Zener の式によって表現し、このような高速反応がロドプシンにおける高い効率の産物生成をもたらしていると提案した。彼らのモデルによれば、目のなかでは、励起→緩和→反応と続く通常の光化学反応のスキームには従わず、励起→反応→緩和という過程が進行することになる。実際に彼らは異性化産物生成の kinetics に含まれるオシレーションをフーリエ解析した結果、励起状態での反応が完了した後、基底状態のポテンシャル上で位相が緩和していく様子を観測することに成功している¹⁹⁾。

カリフォルニアグループの実験は、200 fs での産物生成といい、基底状態産物にみられる振動のコヒーレンスといい、視覚の初期過程の解明に大きなブレークスルーをもたらした。目の中での異性化反応がフェムト秒の時間領域で完了するという彼らの解釈は、そのデータを見る限り妥当なように思われる。しかしながら、異性化が非断熱的な遷移によって記述されるのであれば、今度は逆に、量子収率が 1 にならないのか、ということが疑問となる。0.67 という異性化の量子収率はロドプシンの高い反応性を示す値と理解されてきたが、彼らのモデルに従うと逆にかなり小さいような印象を受ける。彼らの実験上の問題としては、過渡吸収(pump-probe)分光の場合、得られる情報量が多すぎるという欠点がある。すなわち、もとの吸収の減衰や誘導放出、初期中間体や励起状態の過渡吸収といったスペクトル成分が重なってしまうと時間分解能がどれだけ高まろうと解析が困難になってしまう。さらに 1 つの電子状態にあっても振動緩和やオシレーションが重なるとさらに解析が難しくなる。

そこで我々はレーザー総研の又賀グループと共同でウシロドプシンからの蛍光を実時間で測定することを試みた。時間分解蛍光分光は励起状態の情報しか与えないが、上記の通り情報量の多い(多すぎる)時間分解吸収分光のデータを補完して、総合的な解釈をするために重要である。測定中の試料の退色は困難な問題であったが、こ

れを克服し、ロドプシンからの蛍光を実時間で測定することに成功した(Fig. 4)^{23,26)}。その結果、ウシロドプシンの励起状態の緩和にも、フェムト秒の成分とともに数ピコ秒の成分が存在することがわかった。なお、これらの実験においてはいずれの成分も励起レーザー光強度に比例して信号が増大するため、ロドプシン自身の励起状態からの発光であることを確認している²³⁾。Fig. 4 によると、測定したすべての波長で 2 成分の緩和過程が存在するが、その比率をすべての波長で積算するとフェムト秒成分が 7 割、数ピコ秒の成分が 3 割になり、異性化の量子収率とよい対応を示すことがわかった²⁶⁾。この結果と、フェムト秒過渡吸収分光において数ピコ秒成分の産物生成が観測されない¹⁸⁾ 事実をあわせ、我々はロドプシンの初期反応過程として Fig. 5 のようなスキームを提案した²⁶⁾。このスキームによれば、ロドプシンを光励起するとフランクコンドン状態から分岐が起こり、一部は異性化座標に従って 11 シス型から全トランス型へ変化する一方、別の成分は異性化座標と共役しない緩和過程へと進む。分岐反応を決定する要因が何かについてはまだはっきりとわかっていないが、同じような分岐過程と異性化と共役しない励起状態の存在は、古細菌のロドプシンであるハコロドプシン²⁸⁾ やバクテリオロドプシン²⁹⁾ においても確認されており、レチナルを発色団とするロドプシン類に共通のダイナミクスの性質であるものと考えられる。

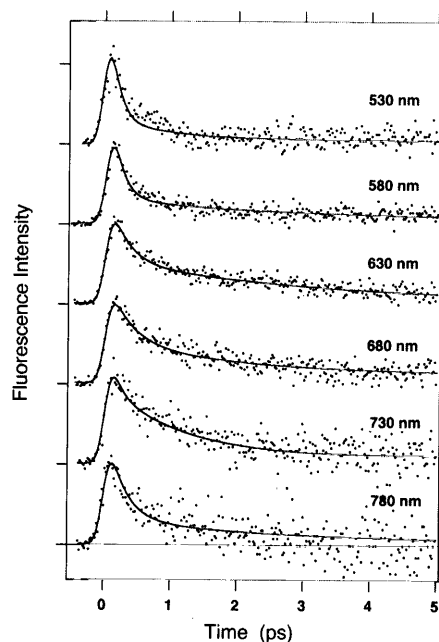


Fig. 4 Fluorescence dynamics of bovine rhodopsin excited at 430 nm and monitored at 530, 580, 630, 680, 730 and 780 nm. Smooth curves are the best fits obtained by deconvolution procedure with the instrumental response function (FWHM: 210 fs). Three kinetic components are used in the fitting; femtosecond (125-330 fs), early picosecond (1.0-2.4 ps) and > 50 ps components, among which the femtosecond component is major (58-87 %). This figure is modified from Kandori et al.²⁶⁾

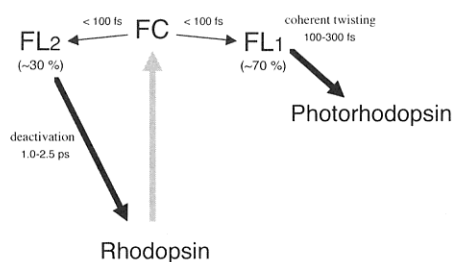


Fig. 5 Schematic diagram for the primary reaction processes of rhodopsin. FC and FL correspond to the excited Franck-Condon and fluorescence states, respectively. FC-to-FL conversion followed by the ultrafast twisting to the formation of photointermediate and the slow deactivation to the original state. This figure is modified from Kandori et al.²⁶⁾

5. 超高速異性化を実現する蛋白質という反応場

これまでの研究からロドプシンの初期過程は励起状態における異性化であり、それはフェムト秒の緩和成分によって起こることが示唆された。異性化と共役しない(元の状態への)緩和過程は、数ピコ秒の時間領域で起こるものと考えられる。それでは、このようなロドプシンの性質は何によって決定されているのであろうか？レチナルを取り囲む蛋白質という反応場はいったいどんな役割を演じているのだろうか？このような蛋白質の役割を考える場合、溶液中における発色団の性質がそのコントロールとしてこれまで扱われてきた。例えば、蛋白質中における異性化の量子収率(0.67)は、溶液中の11シス型レチナルシッフ塩基のそれ(約 0.15)より4倍以上高いため³⁰⁾、「蛋白質中で特異な反応が起こっている」と言われてきたのである。それでは、励起状態での異性化ダイナミクスのどのような違いが、蛋白質中と溶液中で異なる異性化効率をもたらすのだろうか？

我々はメタノール溶液中におけるロドプシン発色団の励起状態ダイナミクスをフェムト秒蛍光分光により解析したところ、蛋白質中と同様に2成分の緩和が観測された²⁷⁾。そこで蛋白質中で見られるフェムト秒と数ピコ秒の緩和過程は、発色団そのものの性質であると結論した。一方で、溶液中ではフェムト秒成分の成分比が小さく、さらに時定数も蛋白質中より大きくなっていった²⁷⁾。これらの事実から、蛋白質中の高い異性化効率は、コヒーレントな異性化反応につながるフェムト秒成分の大きな寄与によるものと考えられる。溶液中では自由度の大きな溶媒とのさまざまな相互作用が異性化以外の緩和過程に導く一方、自由度の制限された蛋白質という反応場は、結果として励起フランクコンドン状態から異性化反応へのチャンネルを大きく開いているらしい。

これまでロドプシンの特異な反応をもたらす蛋白質という反応場は全くのブラックボックスであった。しかしながら、2000年にウシロドプシンのX線結晶構造が報告され、レチナル発色団がどのような形で蛋白質と結合しているのが明らかになった³¹⁾。Fig. 6のロドプシン構造は11シス型の発色団がかなり曲がった形で蛋白質内部に

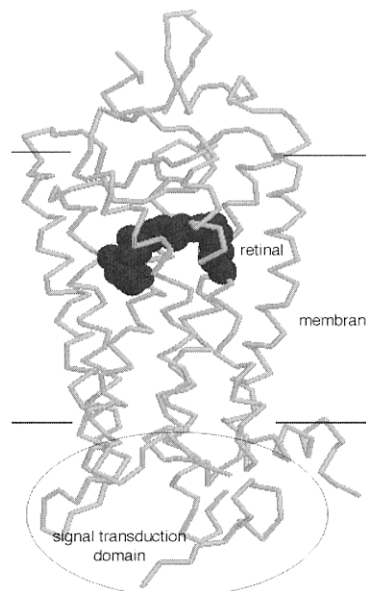


Fig. 6 Three-dimensional structure of bovine rhodopsin. Peptide backbone of the protein is shown by stick drawing together with the retinal chromophore (CPK model).

存在することを示している。初期異性化反応はYoshizawaらによって提案されたとおり、高い歪みをもった全トランス型構造をもたらし、これがFig. 2の中間体を経由する過程でまっすぐに伸びた発色団構造へと緩和するものと考えられる。このとき、伝達蛋白質を活性化する部分(Fig. 6, signal transduction domain)にも構造変化が誘起される結果、視覚情報がロドプシン分子から出力されることになるのであろう。

6. おわりに

フェムト秒パルスの実現により、ロドプシンの光化学初期過程の研究は劇的な進展をみせた。遂に励起状態を捉えることが可能になり、異性化反応ダイナミクスを実時間で議論することができるようになった。ロドプシンという蛋白質反応場はフェムト秒のコヒーレントな異性化を促進するように働いているらしい。これら蛋白質反応場の役割は、ロドプシンの立体構造が決定されたことによって、今後さらに深く吟味されることであろう。特に、理論計算手法を用いた研究が、一層重要になるものと考えられる。

なお誌面の制約もあって十分な説明を与えられなかった部分は、他の総説^{9,32,33)}と併せてお読みいただけたら幸いである。本稿で筆者らの仕事として紹介したものは、文献に示した多くの方々との共同研究の成果であり、心から感謝いたします。

参考文献

- 1) H. Kandori: Chem. Industr. **18** (1995) 735.

- 2) T. Yoshizawa and G. Wald: *Nature* **197** (1963) 1279.
- 3) G. E. Busch, M. L. Applebury, A. A. Lamola, and P. M. Rentzepis: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **69** (1972) 2802.
- 4) K. Peters, M. L. Applebury, and P. M. Rentzepis: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74** (1977) 3119.
- 5) Y. Shichida, T. Kobayashi, H. Ohtani, T. Yoshizawa, and S. Nagakura: *Photochem. Photobiol.* **27** (1978) 335.
- 6) Y. Shichida, S. Matuoka, and T. Yoshizawa: *Photobiophys. Photobiocem.* **7** (1984) 221.
- 7) S. Matuoka, Y. Shichida, and T. Yoshizawa: *Biochim. Biophys. Acta* **765** (1984) 38.
- 8) H. Kandori, S. Matuoka, Y. Shichida, and T. Yoshizawa: *Photochem. Photobiol.* **49** (1989) 181.
- 9) T. Yoshizawa and H. Kandori: *Progress in Retinal Research* (eds. N. Osborne and G. Chader, Pergamon Press, Oxford, 1992) pp. 33-55.
- 10) T. Rosenfeld, B. Honig, M. Ottolenghi, J. Hurley, and T. G. Ebrey: *Pure Appl. Chem.* **49** (1977) 341.
- 11) A. G. Doukas, M. R. Junnarkar, R. R. Alfano, R. H. Callender, T. Kakitani, and B. Honig: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **81** (1984) 4790.
- 12) H. Kandori, S. Matuoka, Y. Shichida, T. Yoshizawa, M. Ito, K. Tsukida, V. Balogh-Nair, and K. Nakanishi: *Biochemistry* **28** (1989) 6460.
- 13) T. Mizukami, H. Kandori, Y. Shichida, A.-H. Chen, F. Derguini, Caldwell, C. F. Bigge, K. Nakanishi, and T. Yoshizawa: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90** (1993) 4072.
- 14) R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank: *Science* **254** (1991) 412.
- 15) M. Yan, D. Manor, G. Weng, H. Chao, L. Rothberg, T. M. Jedju, and R. R. Alfano: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88** (1991) 9809.
- 16) M. Taiji, K. Bryl, M. Nakagawa, M. Tsuda, and T. Kobayashi: *Photochem. Photobiol.* **56** (1992) 1003.
- 17) R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, Q. Wang, R. A. Mathies, and C. V. Shank: *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 12087.
- 18) L. A. Peteanu, R. W. Schoenlein, Q. Wang, R. A. Mathies, and C. V. Shank: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90** (1993) 11762.
- 19) Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank: *Science* **266** (1994) 422.
- 20) Q. Wang, G. G. Kochendoerfer, R. W. Schoenlein, P. J. E. Verdegem, J. Lugtenburg, R. A. Mathies, and C. V. Shank: *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17388.
- 21) H. Kandori, H. Sasabe, K. Nakanishi, T. Yoshizawa, T. Mizukami, and Y. Shichida: *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 1002.
- 22) T. Kobayashi, M. Kim, M. Taiji, T. Iwasa, M. Nakagawa, and M. Tsuda: *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 272.
- 23) H. Chosrowjan, N. Mataga, Y. Shibata, S. Tachibanaki, H. Kandori, Y. Shichida, T. Okada, and T. Kouyama: *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 9706.
- 24) G. Haran, E. A. Morlino, J. Mathes, R. H. Callender, and R. M. Hochstrasser: *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 2202.
- 25) M. Yan, L. Rothberg, and R. H. Callender: *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 856.
- 26) H. Kandori, Y. Furutani, S. Nishimura, Y. Shichida, H. Chosrowjan, Y. Shibata, and N. Mataga: *Chem. Phys. Lett.* **334** (2001) 271.
- 27) H. Kandori, Y. Katsuta, M. Ito, and H. Sasabe: *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 2669.
- 28) H. Kandori, K. Yoshihara, H. Tomioka, and H. Sasabe: *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 6066.
- 29) H. Kandori, K. Yoshihara, H. Tomioka, H. Sasabe, and Y. Shichida: *Chem. Phys. Lett.* **211** (1993) 385.
- 30) Y. Koyama, K. Kubo, M. Komori, H. Yasuda, and Y. Mukai: *Photochem. Photobiol.* **54** (1991) 433.
- 31) K. Palczewski, T. Kumasaka, T. Hori, C. A. Behnke, H. Motoshima, B. A. Fox, I. Le Trong, D. C. Teller, T. Okada, R. E. Stenkamp, M. Yamamoto, and M. Miyano: *Science* **289** (2000) 739.
- 32) 神取 秀樹, 七田 芳則: *化学総説* **44** (2000) 176.
- 33) H. Kandori, Y. Shichida, and T. Yoshizawa: *Biochemistry (Moscow)* **66** (2001) 1197.

レーザーワード

光反応過程 (photoreaction processes)

光受容蛋白質が光エネルギー変換・情報変換に利用する光は可視光領域の電磁波であり、蛋白質を透過する。発色団と呼ばれる特定の小分子が光を捉え、機能へと導くわけであるが、電子励起状態に達した発色団分子はそのままであれば無輻射遷移や蛍光発光などによりもとの状態へと緩和してしまう。機能に導くためには何らかの

反応座標に沿って、光化学反応を引き起こすことが必須となる。生体中で実現する光反応は、電子移動や異性化などである。蛋白質という反応場はこれらの反応効率を最適化するとともに、イオンの輸送や表面構造の変化など、機能へ向けての反応の道筋をつくるという点で重要なはたらきを担っている。(神取 秀樹)