助成番号　210006	５－２

研 究 成 果 報 告 書

研究テーマ（和文）	人工蛋白質内部空間の光電子移動反応を利用するチロシンラジカル生成とその光化学反応		
研究テーマ（英文）	Photoinduced electron transfer reactions and tyrosine radical formation within an artificial protein		
研究期間	2021 年 ～ 2022 年	研究機関名　奈良女子大学	
研究代表者	氏名（漢字）	高島 弘	
	氏名（カタカナ）	タカシマ ヒロシ	
	氏名（英文）	TAKASHIMA HIROSHI	
	所属機関・職名	奈良女子大学・研究院自然科学系化学領域・准教授	
共同研究者（１名をこえる場合は、別紙追加用紙へ）	氏名（漢字）		
	氏名（カタカナ）		
	氏名（英文）		
	所属機関・職名		

概要　（600 字～800 字程度にまとめてください。）

自然界での光を利用したエネルギー生産や代謝における重要な素過程として、蛋白質・酵素で見られる高速・高効率な多段階電子移動反応が挙げられる。そこでは蛋白質内で生じる蛋白質ラジカル中間体が反応に関与することがあるが、蛋白質ラジカル種は一般に単寿命な不安定中間体である。例えば、光合成反応中心で見られるチロシンラジカルにおいて、なぜどのようにチロシン残基が高い反応活性を保っているかについては、複雑な蛋白質内電子移動反応機構のため明確に結論付けることは未だ容易ではない。このような観点から筆者らは、光増感剤としてトリス（2, 2’-ビピリジン）ルテニウム(II)錯体（$Ru(bpy)_3$錯体）や有機パイ電子系化合物に着目した。本研究では酵素とその活性中心へ特異的に結合する小分子の作用機序に着目して、光増感剤を基体とした酵素複合体の構築と、その内部空間における多段階的な光誘起電子伝達反応系の構築、また生体内電子伝達反応において重要な反応中間体（チロシンラジカル）の安定な生成とその反応性の解析を実施した。

具体的には、加水分解酵素キモトリプシンを選択し、その活性中心のセリン残基に不可逆に導入し得る、ベンゼンスルホニルフルオリド基を有する $Ru(bpy)_3$ 型錯体やピレンおよび 1,8-ナフタルイミド誘導体を開発した。続いて、光増感金属錯体を人工的に複合化した蛋白質による、蛋白質内部空間を利用した多段階光電子移動反応とチロシンラジカル生成を行った。

蛋白質内の多段階光誘起電子伝達反応を利用し、安定なチロシンラジカルを生成する人工蛋白質の創出と、その光反応系への応用はこれまでに例がない。今後さらに、触媒反応系と組み合わせた光化学反応性を調査することで、エネルギー・環境問題にかかる人工光合成、例えば光照射による水からの酸素発生反応なども視野に入れた、新規な光エネルギー変換反応系の創製が期待される。

発表文献 （この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）

雑誌	論文課題	Circularly polarised luminescence from excimer emission of anthracene derivatives complexed with γ-cyclodextrin in the solid state					
	著者名	Hiroshi Takashima	雑誌名	RSC Advances			
	ページ	1914～1922	発行年	2 0 2 3		巻号	13
雑誌	論文課題	Octahedrons of 1,10-phenanthroline and 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine induced by protonation of nitrogen atoms: synthesis and structural analysis					
	著者名	Hiroshi Takashima	雑誌名	Journal of Molecular Structure			
	ページ	134075～134075	発行年	2 0 2 3		巻号	1271
雑誌	論文課題	光増感金属錯体の酵素活性中心への導入と光誘起電子移動によるラジカル生成反応系の構築					
	著者名	高島　弘	雑誌名	細胞			
	ページ	27～30	発行年	2 0 2 2		巻号	54
図書	書名						
	著者名						
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ		
図書	書名						
	著者名						
	出版社		発行年		総ﾍﾟｰｼﾞ		

英文抄録 （100 語～200 語程度にまとめてください。）

We have prepared tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) complexes ($[Ru(bpy)_3]^{2+}$), having a modification site for enzyme, such as chymotrypsin (CHT) active center, and studied their photoinduced electron transfer (ET) reactions to generate protein radical species. In this study, we present ET systems comprising a Ru-CHT complex and an electron acceptor such as methylviologen (MV^{2+}) were studied. In case of Ru-CHT complexes, after photoirradiation, the photo-excited triplet state of 2CHT-$^3\{[Ru(bsfbpy)_3]^{2+}\}$* and CHT-$^3\{[Ru(bpy)_2(bsfbpy)]\}$* were both quenched by MV^{2+} through an intermolecular photoinduced ET mechanism, forming oxidized 2CHT-$[Ru(bsfbpy)_3]^{3+}$ and CHT-$[Ru(bpy)_2(bsfbpy)]^{3+}$, respectively. The intramolecular ET from the amino acid residue of Tyr94 near the active site of CHT proceeded. Transient absorption spectra display the formation of a $Tyr^{\bullet+}$ radical in the 2CHT-$[Ru(bsfbpy)_3]^{2+}$-MV^{2+} and the CHT-$[Ru(bpy)_2(bsfbpy)]^{2+}$-MV^{2+} systems, having a lifetime of 2.24 ms for 2CHT-$[Ru(bsfbpy)_3]^{2+}$-MV^{2+}. It is well known that tyrosine plays a significant role as a one-electron redox cofactor in the biological ET systems. The present model system could be one of the available models for the further photochemical reaction of $Tyr^{\bullet+}$ formed by intramolecular photoinduced ET reactions within a protein scaffold.