論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	フェムト秒電子・振動分光による光受容タンパク質および基本分子における超高速光異性化反応の研究
Title(English)	Ultrafast Photoisomerization in Photoreceptor Proteins and Fundamental Molecules Studied by Femtosecond Electronic and Vibrational Spectroscopy
著者(和文)	田原 進也
Author(English)	Shinya Tahara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10176号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:大谷 弘之,田口 英樹,櫻井 実,上野 隆史,藤井 正明,田原 太平
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10176号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		田原 進也	
		氏名	職名		氏名	職名	
論文審査 審査員	主査	大谷弘之	准教授	審査員	藤井正明	教授	
	審査員	櫻井 実	教授		(学外審査員) 田原太平	理化学研 究所 主 任研究員	
		田口英樹	教授				
		上野隆史	教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Ultrafast Photoisomerization in Photoreceptor Proteins and Fundamental Molecules Studied by Femtosecond Electronic and Vibrational Spectroscopy」と題し、英文で書かれ、7章から構成されている。

第一章「General Introduction」では、光エネルギーを化学エネルギーに変換する重要な反応である光異性化は、ロドプシン等の光受容タンパク質の機能発現における初期過程においても本質的な役割を担うことをフェムト秒時間分解分光測定によって明らかにする目的について述べている。

第二章「Experimental」では、フェムト秒領域の発光分光、吸収分光ならびに誘導ラマン分光の測定法について述べている。

第三章「Ultrafast Photoreaction of the All-*Trans* and 13-*Cis* Anabena Sensory Rhodopsins Studied by Femtosecond Time-Resolved Kerr-Gate Fluorescence Spectroscopy」では、古細菌型ロドプシンについて測定し、同じアポタンパク環境における全トランス型および13-シス型の発色団レチナールの光異性化過程を比較し、トランス→シス異性化よりシス→トランス異性化の方が速いことを明らかにしている。

第四章「Ultrafast Photoreaction Dynamics of Light-Driven Sodium-Ion-Pumping Rhodopsin KR2 Revealed by Femtosecond Time-Resolved Absorption Spectroscopy」では、最近発見された Na⁺ポンプ機能を持つ古細菌型ロドプシン KR2 の光異性化初期過程を測定し、トランス型としては最速であったバクテリオロドプシンよりさらに速いことを見いだしている。さらに、異性化反応をおこす励起状態に加え、異性化せずに基底状態に緩和する励起状態の存在も明らかにしている。また、古細菌型ロドプシンの光反応では一般に、吸収スペクトルが長波長側にシフトした K と呼ばれる中間体が最初に生じるとされており、その前駆体は励起状態分子なのか基底状態なのかについては議論の一致が見られなかったが、KR2 においてはバクテリオロドプシンと同様、K の前駆体としてさらに長波長側シフトした吸収を呈する基底状態分子 J が生成する事も明らかにしている。

第五章「pH-Dependent Formations of Reactive and Non-Reactive Excited States of Sodium-Ion-Pumping Rhodopsin KR2 Revealed by Femtosecond Time-Resolved Absorption Spectroscopy」では、KR2 の光異性化初期過程を pH4-11 の広い範囲において詳細に研究し、基底状態 KR2 における発色団近傍のアミノ酸残基の解離/非解離が、前章の異性化反応をおこす励起状態と異性化することなく基底状態に緩和する励起状態の生成の原因である事を明らかにしている。

第六章「Structural Dynamics of Barrierless Photoisomerization Revealed by Femtosecond Time-Resolved Stimulated Raman Spectroscopy」では、トランス型のシアニン色素を高速光異性化反応のモデル物質として選び、異性化バリアーの無い励起状態ポテンシャル上を分子がねじれていく過程、すなわち遷移状態を誘導ラマン分光を用いて追跡することが可能であることを示している。また、励起後 0.1 ps 以内に分子集団はポテンシャル上をねじれ方向に分散しており、この分散した分子集団が時間とともに最終的なねじれ状態に緩和している事も明らかにしている。

第七章「General Conclusion」では、本研究の結論と意義をまとめ、最後に今後の展望について述べている。

これを要するに本論文は、フェムト秒時間分解分光測定によって光異性化反応を追跡する事で異性化過程そのものの動力学に加え、その反応を規定する環境についても理解できることを明らかにしており、工学上ならびに工業上貢献することが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。