

論文審査の結果の要旨

氏名 張 君輔

本論文は、全 6 章からなる。第 1 章では研究の背景と目的、第 2 章では実験手法が述べられている。第 3、4 章ではそれぞれ代表的な 3 種類のロドプシンおよび最近発見された TAT ロドプシンの光反応の初期過程、第 5 章ではプロテオロドプシンの基底状態の構造に関する研究成果がまとめられており、第 6 章では総括と展望が述べられている。

第 1 章では、研究対象である微生物型ロドプシンの光誘起反応に関するこれまでに得られた知見と、本研究の目的が述べられている。微生物型ロドプシンは、種類に応じてイオン (H^+ , Na^+ , Cl^-) ポンピングなど多様な生化学的機能を発現するが、これらの機能はすべて、レチナルのプロトン化シッフ塩基の光異性化によって誘起されることが知られている。微生物型ロドプシンの光異性化に関するこれまでの多くの研究によって、光励起で生成する電子励起状態の緩和にはピコ秒よりも速い過程と遅い過程があることが見出されている。その起源として (1) 単一の電子励起状態からの分岐による機構と (2) 電子基底状態での不均一性による機構が提案されているが、解明には至っていない。この状況を踏まえ、本研究の主たる目的として、時間分解分光法を用いて微生物型ロドプシンの光反応の初期過程を統一的に理解することを掲げている。

第 2 章では、フェムト秒時間分解吸収分光法とインパルスラマン分光法の原理と装置のセットアップが述べられている。

第 3 章では、レチナルのプロトン化シッフ塩基(PRSB)に対して異なる酸解離定数を持つカウンターイオンを有する 2 種類のロドプシン、およびカウンターイオンを中性残基に変えた 1 種類の変異体を用いて、pH 値を系統的に変えながら光緩和過程をフェムト秒時間分解吸収分光法によって追跡した。その結果、PRSB のカウンターイオンの脱プロトン化と、効率的な光異性化につながる電子励起状態の速い緩和課程の効率に強い相関が見出された。この相関から、電子基底状態における PRSB のカウンターイオンのプロトン化と脱プロトン化状態が、励起状態の緩和における多成分の起源であるものと結論した。

第 4 章では、PRSB のカウンターイオンに対応する位置に中性残基を持つ TAT

ロドプシンでは光異性化が極めて遅いことを、フェムト秒時間分解吸収分光法によって明らかにした。TAT ロドプシンは、PRSB のカウンターイオンがプロトン化した状態に対応していることから、第 3 章の提案を支持しているものと結論した。

第 5 章では、インパルスラマン分光法を用いてプロテオロドプシンのレチナール発色団の幾何構造を調べている。その結果、PRSB のカウンターイオンがプロトン化すると、レチナールの構造変形が誘起されることを明らかにした。この構造変形が、光誘起異性化過程を阻害する要因であることを提案した。

第 6 章では、第 3-5 章の総括と、時間分解インパルスラマン分光法を用いた光異性化ダイナミクスの追跡や、光異性化の効率向上に向けたロドプシンへの変異導入に関する提案が述べられている。

以上のように、本論文では時間分解分光法を用いて微生物型ロドプシンの光誘起反応の制御因子を明らかにした。PRSB のカウンターイオンの脱プロトン化が光異性化を促進することを見出し、ロドプシンの光応答制御の指針の構築に対して貢献が認められる。なお、第 3 章は倉持光博士、Singh Manish 博士、吉住玲博士、佃達哉博士、神取秀樹博士、田原太平博士との共同研究、第 4 章は片山耕大博士、杉本哲平氏、倉持光博士、神取秀樹博士、田原太平博士との共同研究、第 5 章は倉持光博士、Singh Manish 博士、吉住玲博士、佃達哉博士、神取秀樹博士、田原太平博士との共同研究であるが、いずれも論文提出者が主体となって進めた研究であり、その寄与は十分であると判断される。

したがって、博士 (理学) の学位を授与できるものと認める。