

シトクロム  $c_3$  薄膜の金属的高電導性(A 熊大院自然・BNASDA) ○中原祐典<sup>A</sup>、市村憲司<sup>A</sup>、井口洋夫<sup>B</sup>

## 1. 序論

一般に、固体相における蛋白質は絶縁体的であるが、その中で、ヘム蛋白質だけは特異な電気伝導性を持っている。ヘム蛋白質のヘムの状態が酸化形：Ferri-Heme( $Fe^{3+}$ )であるか、還元形：Ferro-Heme( $Fe^{2+}$ )であるか、それによって電気伝導度（電導度）は大きく異なっている。還元率が低い酸化形的な領域では電導性は絶縁体的であるが、還元率が高い領域ではZ形の特異な温度依存性を取る。さらに、シトクロム  $c$ 、シトクロム  $c_3$  のヘムの還元は触媒または酵素による水素分子のイオン化 ( $H^+$ 、 $e^-$ ) として進行するため、シトクロム  $c_3$  薄膜の電導度は水素ガスの強い圧力依存性に支配される。これらについてはすでに報告した。

電子伝達体としての機能を持つシトクロム類の還元反応は生体中に於いては低い水素分圧の雰囲気下で行われている。これに対して、この実験では固化されたシトクロム  $c_3$  薄膜に初め 0~1 MPa の水素ガスの圧力が掛けられていたが、さらに高い 2~5 MPa の圧力が掛けられた。水素ガスの圧力が低いときにはヘムの還元と水素イオンの発生はある程度まで起こり、ある還元率で平衡に達する。圧力が高くなるとヘムの還元率は 100%まで終了するが、水素圧が大きいため水素分子のイオン化だけは更に進行する。これが異常に高い電導度を示す原因になり、最終的には金属的な電導度にまで至る。異常な電導度の現象とその伝導機構について考察する。

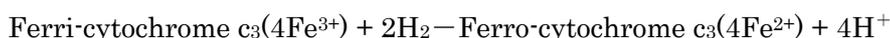
## 2. 薄膜調製と電導度測定

脱ガスしたシトクロム  $c_3$  溶液（還元酵素：Hydrogenase を含まず）から液体窒素トラップを持つ真空系の中でキャスト法によって石英基板上にシトクロム  $c_3$  薄膜を調製する。石英基板上には金の楕形電極が蒸着してある。その後、 $c_3$  薄膜を真空系に連結した電導度測定装置に移行し、その中のガスを排気し、同時に真空乾燥する。次に、0.1MPa 程度の水素ガスを導入し、50~70°C の温度で加熱し、再び排気する。この操作を数回繰り返す。このようにして乾燥した  $c_3$  薄膜が調製される。

その後、3~5 MPa の水素ガスを導入し、室温で、長時間（数ヶ月以上長いときには1年間）放置される。放置期間中に約 353K (80°C) 以下の温度範囲で  $c_3$  薄膜の電導度の温度依存性を随時測定する。 $c_3$  薄膜の電導度  $\sigma$  は時間経過と共に絶縁体的特性に始まり、半導体的特性（Z形特性）、そして金属的特性へと著しい変化を見せる。その変動範囲は  $10^{-10}$  から  $10^{+6}$  S/m まで 16 桁にも及ぶ。

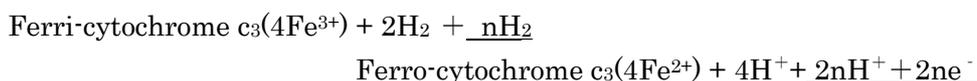
## 3. 結果と考察

一般に、1MPa 以下の水素ガス雰囲気下において  $c_3$  分子は固体薄膜でさえもヒドロゲナーゼによって還元される（次式で示される）。



ヘムの 100%還元と同時に分子内には 4 個の水素イオンが存在する。この状態での電導度の温度依存性は Fig.1 に示されるように Z 形になる。還元率  $\alpha$  と電導度  $\sigma$  の関係では非線形的な対応がみられるが、これについてはポスターセッションの項で議論する。

今回、3~5MPa の水素圧の高い領域で、しかも還元酵素を含まない  $c_3$  薄膜として電導度を測定した。 $c_3$  薄膜は、ヒドロゲナーゼを含むときと比較して、還元反応において長い時間を必要とするが、今までと同一の伝導度パターンを示す。このことは酵素（触媒）がなくても  $c_3$  分子自身の中にも水素分子をイオン化する自己還元機構が存在していることを示している。また、この移行過程の中でヘムの 100%還元が終了しても、さらに長い時間に渡り電導度の増加が観測される。これは、水素の圧力が高いために、この自己還元機構を使いさらに多くの水素分子をイオン化し、電導度の増加に寄与しているためであろう。このことを反応式で示すと次のようになる。



水素ガスの圧力が高くなれば、 $n$  が増加し、水素イオンと電子が分子内に増加する。ある平衡状態に達すると  $c_3$  薄膜を流れる電流は振動的になる。伝導度に換算するとその基準は約 0.1 S/m に相当する。基準以上になると振動状態は激しくなり、ある瞬間高い伝導状態へジャンプする奇妙な現象が観測される。そのジャンプ幅は 3~4 桁である。電導度は半導体的な Z 形特性から瞬時に Fig. 2 にみられるような金属的な特性に変移する。これらのことについて考察する。

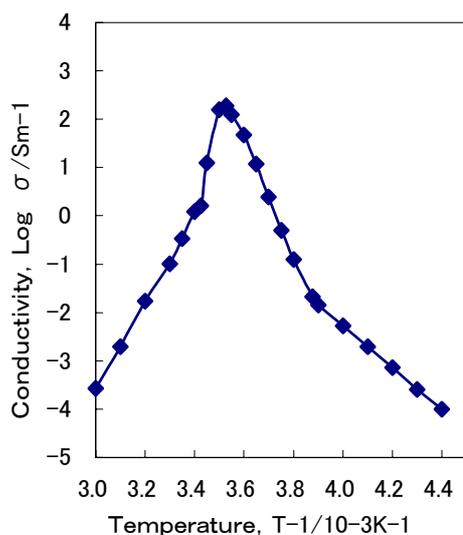


Fig.1 semi-conductive behavior

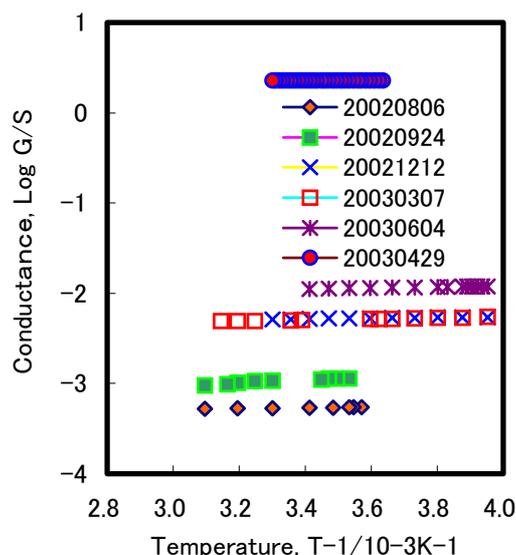


Fig.2 Metallic behavior