

シトクロム c_3 の自己還元機構 ならびに電気伝導機構

((株)ニシリンク¹ 研究開発¹, 熊大院・自然², JAXA³) 中原 祐典¹, 市村 憲司²,
井口 洋夫³

【序】固体相における蛋白質は一般的に絶縁体的振る舞いを示すが、その中でヘム蛋白質だけはヘムの還元に伴い特異な電気伝導性を示す。ヘム蛋白質のヘムの状態が酸化型: Ferri-Heme(Fe^{3+})であるか、還元型: 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。還元率が低い酸化型的な領域での導電性は絶縁体的特性を取るが、還元率が高い領域では高い導電性を持つZ形の温度依存性を示す。さらに、還元率が100%に至り、長い時間が経過すると電導度は凸Z形の特異な温度特性を示す。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って水素分子のイオン化(H^+ : 分子内、 e^- : ヘムの還元)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を示す。これらのことについてはすでに報告した。

【実験】脱ガスしたシトクロム c_3 溶液(還元酵素: Hydrogenaze を含まず)から液体窒素トラップへ水蒸気を移動させる真空系キャスト法によって石英基板上にシトクロム c_3 薄膜を調製した。石英基板上には金の楕形電極が蒸着してある。その後、シトクロム c_3 薄膜を真空系に連結した電導度測定装置に移し、排気すると同時に真空乾燥した。次に、0.1MPa 程度の水素ガスを導入し、50~70 の温度で加熱し、再び排気した。この操作を数回繰り返した。このようにして乾燥シトクロム c_3 薄膜を調製した。

その後、3~5 MPa の水素ガスを導入し、約 353K (80)以下の温度範囲で c_3 薄膜の電導度の温度依存性を測定した。

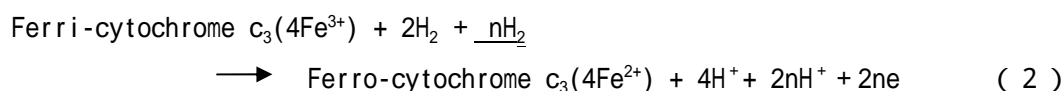
【結果と考察】

1. 水素分子電離機構と自己還元

一般に、ヘム蛋白質は酸素雰囲気下においては酸化型である。これを還元型にするためには脱酸素化した水溶液状態で還元剤または還元酵素を添加することが必要である。しかしながら、シトクロム c 、 c_3 の水溶液においては還元剤または還元酵素を添加しなくても水素ガスの圧力を増加するだけで還元が進行することが分かった。このような還元の進行は水溶液だけでなく、さらに固体相でも起こることが観測された。固体薄膜の場合長時間を必要とするが、約 1MPa 以上の水素ガスを加えることで還元が進行する。すなわち、これらの分子自身の中に水素分子を電離する機構(水素分子電離機能)が存在し、その結果ヘムが還元されることが考えられる。その反応式は次式で示され、我々はこれを自己還元と呼んでいる。



ヘムが 100%還元されると 1 分子内には平均的に 4 個の水素イオンが存在することになる。この水素分子電離機構はヘムの還元がすべて終了すると機能しなくなるのではなくある水素分子の圧力（濃度）以上になるとその機能は十分に作用し続けると考えることができる。このことを反応式で示すと次のようになる。



この反応によって、分子内には水素イオンと電子が増加することになる。これらの水素イオンと電子の増加は水素ガスの圧力と相関関係にある。水素圧が増大すれば、この反応が平衡に到達するまで上式の n は増加し続ける。水素イオン (H^+) と電子 (e^-) の数はそれぞれ 1 分子当たり ($4 + 2n$) と $2n$ 個となる。これはヘムの還元が 100% 終了しても、さらに長時間に渡り電導度の増加が観測されることと関連している。また、薄膜中の分子内に生成する水素イオンと電子が電気伝導にも異常性を示し、大きな影響を与えている。

2. 半導体的電気伝導特性

酸化型薄膜は高抵抗値を持つ絶縁形の温度依存性を示し、還元形が大きくなるにつれて電導度のそれは Z 形の特性を示す。還元型 100% の近傍では典型的な Z 形になる。さらに反応が進み (2) 式の中の n の数が現れ始めると水素イオンのほかに新たに電子まで現れるようになる。そのとき伝導性はいっそう複雑になり、電導度は凸 Z 形の特性を示す。これについてはすでに報告してきた。(1)

3. 金属的電気伝導特性

さらに、水素圧を増大し長時間が経過すると、 n の数は大きくなり電導度は異常に高い金属的な特性に急激に遷移する。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、反応の進行に応じて同一の電導パターンを示すが、反応速度は遅く平衡状態に達するまで非常に長い時間を必要とする。水素ガスの圧力を高くした状態で平衡状態に近づくと、 c_3 薄膜を流れる電流は不安定でジャンプを繰り返すようになる。このジャンプ振動の状態が徐々に激しくなると、ある瞬間高い伝導状態へジャンプする。そのジャンプ幅は 4~6 桁である。電導度は半導体的な凸 Z 形または Z 形特性から瞬時に Fig. 1 にみられるような金属的な特性に遷移する。電気伝導度に換算するとその大きさは約 $10^5 \sim 10^6$ S/m に相当する。この状態は安定で温度依存性は金属的特性になる。すなわち、シトクロム c_3 薄膜の電導度は時間経過と共に、絶縁体的特性に始まり、半導体的特性 (Z 形特性、凸 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 桁にも及んでいる。これらのことについて報告する。