

ヘム蛋白質—シトクロム c_3 —薄膜の自己還元と電気伝導度

中原祐典^A、市村憲司^B、井口洋夫^C

A ; (株)サーニーシリング研究開発、B ; 熊本大院自然、C ; JAXA

【序】

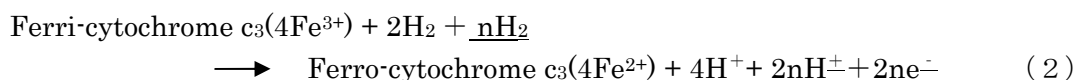
シトクロム c_3 薄膜中の分子の水素ガス雰囲気下における自己還元とその還元膜の電気伝導度について報告してきた⁽¹⁻²⁾。酸化型るとき、それは絶縁性を示し、還元型るとき、導電性を示す。水素ガスの圧力が1 MPa以下でまだ還元率が低い(約50%以下)とき、それは半導体的な特性を取る。還元率が上昇し約50%以上になると、電導度は極大値と極小値を持ち、その差が最大で7~8桁にも及ぶ逆N型の特異な半導体的特性を取る。還元率が100%に達し、1 MPa以上の水素圧の下で少々長い時間が経過すると、電導度は逆N型の特性に逆V型の特性が加わった逆N—逆V型の特性になる。さらに、水素圧が3 MPa以上になり、しかも長い時間が経過した後、電気伝導度は数桁ジャンプし、金属的な特性に移行する⁽²⁾。これらヘム蛋白質の固体膜は絶縁体的な性質から半導体的な性質、そして金属的な性質まで広範囲な電気伝導性を示している。この複雑な導電機構について報告する。

【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。このような還元の進行は水溶液だけでなく、更に固体相でも起こる。固体薄膜の場合長時間を必要とするが、約1 MPa以上の水素ガスを加えることで還元が100%に達するまで進行する。これを自己還元反応(水素分子電離機構)と呼んでいる。その反応式は次式で示される。



ヘムが100%還元されると1分子内には4個の水素イオンが存在することになる。この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、水素分子の圧力が約2 MPa以上になると、その機構は十分に作用し続ける。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、分子内にはアンダーラインで示したように更に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に関係している。上式の n はその水素圧に対し平衡に達するまで増加し続ける。水素イオン(H^+)と電子(e^-)の数はそれぞれ1分子当たり $(4+2n)$ 個と $2n$ 個となる。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大きく影響し異常性を与えていると考えられる。

【絶縁体的電気伝導度】

酸化型シトクロムc₃ 薄膜は高抵抗値を持つ絶縁形の温度依存性を示し、その電導度は非常に小さく 10⁻¹³ S/m以下である。

【半導体的電気伝導特性】

還元形が大きくなるにつれて (log σ · 1/T)の関係は半導体的な左肩上がりの特性から逆 N 型の特性を示す。還元型 100%の近傍では典型的な逆 N 型になる。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が現れるようになる。そのとき電導性はいっそう複雑になり、電導度は逆 N 型の特性に逆 V 型の特性が加わる。

【金属的電気伝導特性】

さらに、水素圧を 3~5MPaの範囲で増大し、長時間経過すると、(2) 式の n の数は相当数になる。この状態で低電圧を加え、その上にインパルス等の刺激を与えると、電導度は異常に高い金属的な特性に急激に遷移 (ジャンプ) する。そのジャンプ幅は 6~8 桁である。この金属的な電気伝導度は約 10⁵~10⁶ S/m に相当する。この状態は安定で温度依存性は温度係数を持つ金属的になる。これらについてはすでに報告してきた。(1),(2) 以上を反応式、水素圧、電気的性質との関係をだまかに分類しカテゴリ化したものが下表である。

シトクロムc ₃ 薄膜状態	測定条件; 雰囲気	電導度の特性	電気伝導度 σ S/m 20°C	(1),(2)式との 関係
酸化型	窒素ガス雰囲気	絶縁体的特性	《10 ⁻¹² 》	(1)式の初期
還元型 (自己還元)	水素ガス圧			
	低圧域 0.1 MPa 以下	半導体的特性#1	10 ⁻⁸ ~10 ⁻⁵	(1)式の初中期
	中圧域 0.1 MPa~1 MPa	逆N型特性	10 ⁻² ~10 ^{-1*}	(1)式の終期
	高圧域 1 MPa~2 MPa	逆N-逆V型特性	10 ⁰ ~10 ^{2*}	(2)式の初期
	3 MPa 以上	半導体的特性#2 ↓↑ 転移 金属的特性	≒10 ⁰ ≒10 ⁶	(2)式の n の値 n ≥ 2

*ピークでの値 #1還元型への進行過程での半導体特性 #2金属的特性に遷移した後の半導体特性

【考察】

酸化型シトクロムc₃と還元型シトクロムc₃はヘムの還元に伴って分子構造に著しい変化をあまり期待することはできないようであるが、導電性から見ると上図のように電導度は絶縁体から導体まで 18 桁に亘り変化し単一の物体としては考えられない程である。その温度特性も一般的な半導体的特性から逆 N 型、逆 V 型の異常とも思われる特性を示す。また、電導度の水素圧依存性も水素圧が 0.2~0.5 MPa以下の低い領域では比例関係を示し、0.5~数MPaの領域では水素圧の 3 乗に比例し、それ以上の領域では 6 乗に比例するという異例の特性を示す。

シトクロムc₃ 分子は 35×35×40 Åという左程大きくない蛋白質分子の中に 4 個の大きなヘムを持つ多ヘム蛋白質である。そのため、ヘムの還元に伴ってヘム間相互作用が大きくなる。それと同時に分子内には水素イオンを生じる。100%還元型では分子内に 4 個の水素イオンを持つようになる。更に、(2)式で示したように、還元完了後の反応が進むと 1 分子中に (2 n + 4) 個の水素イオンと 2 n 個の電子が生じるようになる。n は還元終了後に電離する水素分子の数である。ヘム間相互作用は勿論であるが、この水素イオンと電子の振る舞いがシトクロムc₃固体膜の電気伝導機構を更に複雑にしている。n = 0, 1, 2, 3, …の値を取る各々の分子がどのような電子構造を取り、どのような性質を示すのか。これらの結果について考察し、報告する。

(1) 分子構造総合討論会 2003 年 9 月 (京都)

(2) 分子構造総合討論会 2005 年 9 月 (東京)