

あろう。

アロステリック効果の応用として、上にのべたもののほか、生体膜や、アセチルコリンのリセプターなどへの応用が行われている。この考えはもっと多くの応用をもっているものであろう。

そもそも生体は秩序をつくるものといわれる。エントロピーの減少を来すものは、熱的にも物質的にも開放系であるからだと単純にすますわけにはいかない。秩序をつくり出すことは、転移現象の特徴でもあった。結晶化や、強磁性発生がそれを物語っている。

形態生成過程は、物質の結晶過程に極めて類似していることも注目すべきであろう。globular actin や flagellin がそれぞれ fibrous actin や flagella に重合する過程を大沢は結晶化として取扱った。T₄ bacteriophage の尾がその部品を集めて出来上って行く様子も明らかにされたが、それは遺伝情報によって生ずる蛋白質のそれ自身の性質で支配されていると考えられる。これも一種の複雑な結晶化とみなされる。このプロセスは、同種の蛋白質が重合する fibrous actin や flagella の場合がひとつのモデルになるだろう。それはちょうど α -helix の構造が複雑な蛋白質の3次構造のモデルであったと同様である。

このようにしてみると、生体の相転移の特長は、同一のものの集まりにおけるものでなく、異種のものの集まりにおいて生ずる転移現象である。こういう意味で、再び統計力学の分野にも新しい問題を提起しているといえることができる。

5-3 生体物質の電子論 右衛門佐重雄 (名大・理・物理)

生体機能への電子論的アプローチとしては、先ず生体分子の電子構造を理解し、次にそれをもとにして機能を理解していくのが順序となる。生体分子の物性的研究の段階では多くの定量的成果が得られているが、生体機能の電子論的説明の段階では推論の域にとどまり将来の成果が期待されている。

§1. 生体高分子の電子状態—conformation と光学的特性—

生体高分子の秩序構造としては polypeptides の α -helix, β -form, polynucleotides の Watson-Crick B型など知られているが、このようならせん状高分子には顕著な光学的性質がある。

(a) polypeptides の吸収帯の分裂と偏光性

1つの $\pi \rightarrow \pi^*$ せんいが 190 m μ と 206 m μ の2つの山に分れそれぞれらせん軸に垂直と平行に偏光する(図1)。

(b) hypochromism

α -helix では random coil 状態に比べて40%程度吸収が弱くなる。 β -form では10%程度ます(図1)。

(c) 旋光性 (CD or ORD)

図2に polypeptides の CD の特性を示す。 $\pi \rightarrow \pi^*$ の // band は負、 \perp band は正の CD を示す。 $n \rightarrow \pi^*$ (223 m μ) band は負の値を示す。図3に DNA の CD を示すがこれは RNA のそれと顕著な相違を示す。これは DNA B型と RNA 型の conformation のちがいに由来するとみられているが理論的根拠はまだ与えられていない。

Moffitt らの旋光分散の理論、Tinoco-Rhodes らの hypochromism の理論などは生体分子の電子論の1つの peak をなしている。

§2. 生体高分子の機能と電子論

a) 生体高分子間相互作用

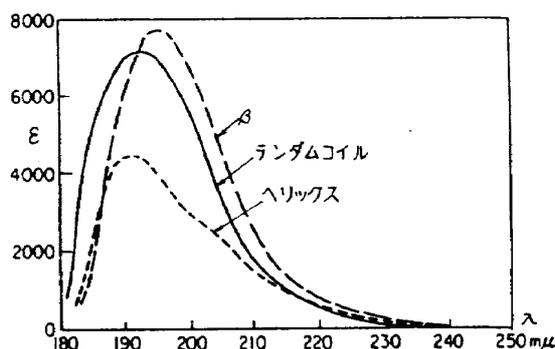


図1 ポリ-L-リジン塩酸塩の紫外吸収
(Rosenheck & Doty: Proc. N. A. S. 47
1775 ('61))

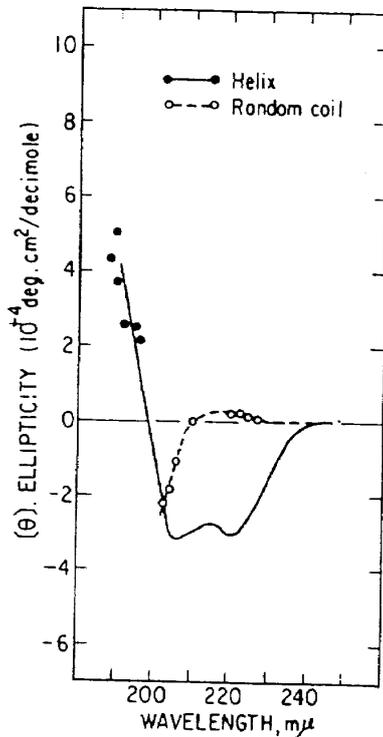


図2 ポリ-L-リジンの CD
(Holtzwarth & Doty J. Am. Chem. Soc. 87, 218 ('65))

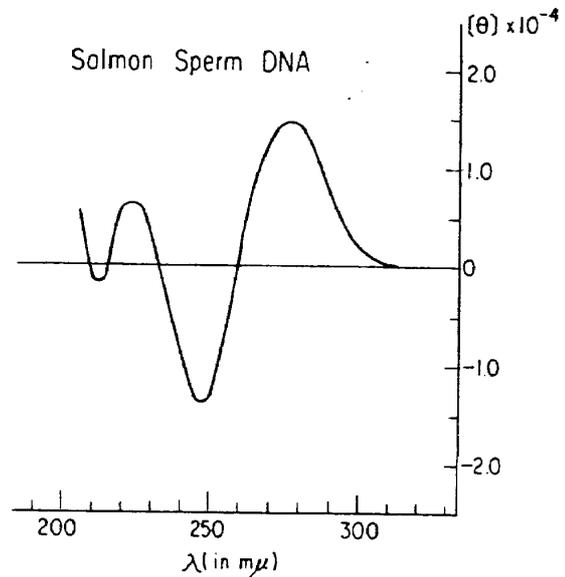


図3 DNA の CD
(Samejima, Hashizume, Fuji & Imahori; J. Mol. Biol. 34, 272 ('68))

分子間距離に比べて分子が巨大であるということによって相互作用の評価には注意が必要である。相互作用エネルギーは dipole expansion によらず, charge density method によってみつられる。Kirkwood-Shumaker の proton fluctuation による相互作用は溶液中の蛋白質間の相互作用として重要である。とくに isoelectronic pt. で R^{-2} の形になることは注意されてよい。

$$W(R) = \frac{-\langle \Delta q_A^2 \rangle \langle \Delta q_B^2 \rangle}{2 D^2 R^2 K T}$$

Hydrophobic bond や screening の問題と関連して水溶液中での分子間力において水の役割を公式化することは重要である。この外生体分子間相互作用について Jehle の着想がある。

b) polypeptides の中を電子が流れる可能性

ポリペプチドのエネルギー帯構造は図4でみるように絶縁体型であるが, valence band $\epsilon_2(K)$ に electron hole ができたり, conduction band $\epsilon_3(K)$ に excess charge が入りこんだりした状態では電子伝導はおこりうる。また O_2 などが蛋白質の表面に吸着して不純物準位ができたりすると, impurity semiconduction の可能性がある。

c) 生体高分子中における特異的結合状態

生体分子内で実現されている電荷移動型相互作用の特徴は, 生体高分子がつくっている局所的電場 E_L の中に

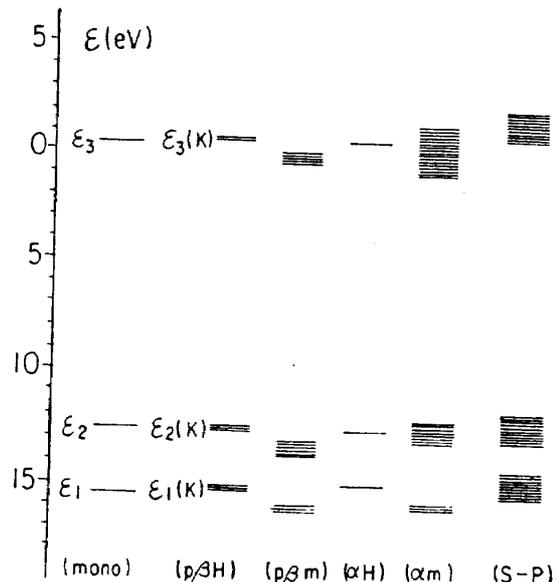


図4 ポリペプチドのエネルギー帯

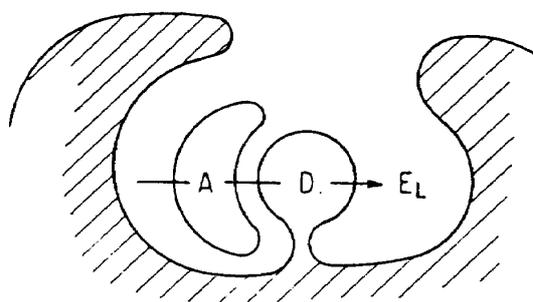


図5 局所場の中にある複合体
らく電場は2つの項からなる。

$$E_L = E_C + E_R = E_C + \lambda(\epsilon)\mu g$$

E_L を指定すると Schrödinger 方程式の解として $\mu g = \langle \Psi | M | \Psi \rangle$ がきまるが、これを上式に入れて得た E_L が始め与えた E_L に一致しなければならないという条件で consistent に解がきまる。

図6はまわりの媒質の電媒常数のいろいろの値 ϵ に対して E_C の変化に対する μg の値を示したものであるが、 E_C のある臨界値のところで μg が飛躍的に変化する。 ϵ についても同じようなことがいえる。外部環境のわずかの差が特異的相互作用 (100パーセント級の電荷移動をおこした複合体即ち図で μg の大きい相) を実現させたりさせなかったりするの、生体高分子中での電荷移動複合体の生成は control-regulation 機構に関係しているとみられ、膜蛋白質等におけるわずかの物質の作用が cooperative な相変化を誘起するような機構や酵素反応における ES complex 等の電子的特徴と対比して、このような電荷移動型相互作用には興味もたれる。

複合体が置かれていることである (図5)。

$$H = H_0 - ME_L$$

$$M = \sum_i -er_i + \sum_{\mu} e_{\mu} R_{\mu}$$

$$\psi = c_1 \Psi_1(AD) + c_2 \Psi_2(A^- - D^+)$$

蛋白質の側鎖イオン COO^- , N^+H_3 やペプチドグループの双極子群が複合体のところに Coulomb 場 E_C をつくる。また、複合体自身の双極子能率 μg はまわりの媒質を分極しそれによって反電場 E_R が作用する。従って複合体に働

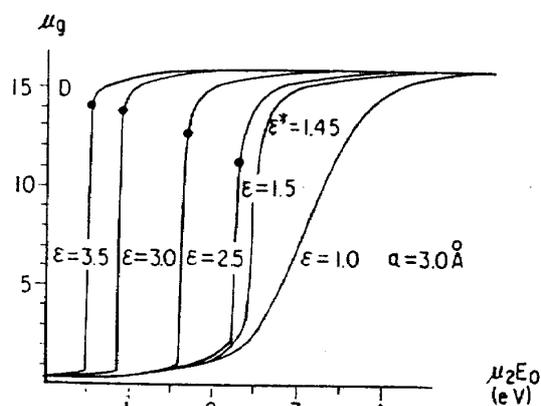


図6 μg の E_C 依存性

5-4 電子計算機による実験—ロドプシン・フィトクローム系における光捕獲の分子的機構—

鈴木 英雄 (早大・理工・物理)

電子計算機の著しい発達によって、最近では理論屋でも実験を行なえるようになった。過去数年間我々のグループによって研究された、ロドプシン・フィトクローム系における光捕獲の電子的・分子的機構について、簡単に述べる。

§1. Bond Alternation

偶数個の π 電子をもつ鎖状共役分子は、同じ π 電子数の環状共役分子には見られない性質を示す。その1つが bond alternation である。我々は bond alternation による π 電子系の energy gain が σ 電子系の energy loss を打ち消し得ることをしめし、その結果吸収極大波長は π 電子系の長さが ∞ の極限でも一定値 (約 600 nm) に収束することを明らかにした。

§2. Protonated Schiff-base Binding

視物質の吸収極大波長は、ミツバチのロドプシンの 433 nm からニワトリのアイオドロプシンの 562 nm までの領域に広く分布している。現在多くの人々はこの bathochromic shift をレチナールと蛋白質との相互作用によると考えている。しかし、仮りに π 電子系が無限大の長さをもったとしてもその吸収極大波長は 600 nm 程度であるから、この考え方には無理がある。我々の計算によると、この shift を説明するのに最も都合がよいのはプロトン化したシフ塩基結合である。すなわち、bond alternation の変化による骨格構造の変化を