神戸大学 東邦大学 埼玉大学 国立大学法人 名古屋工業大学

Press Release
プレスリリース

2026 年 10 月 27 日
神戸大学
東邦大学
埼玉大学
名古屋工業大学

アミノ酸のキラル回転がスピン選択性を生みだし発現する新たな磁気コンパス効果を解明

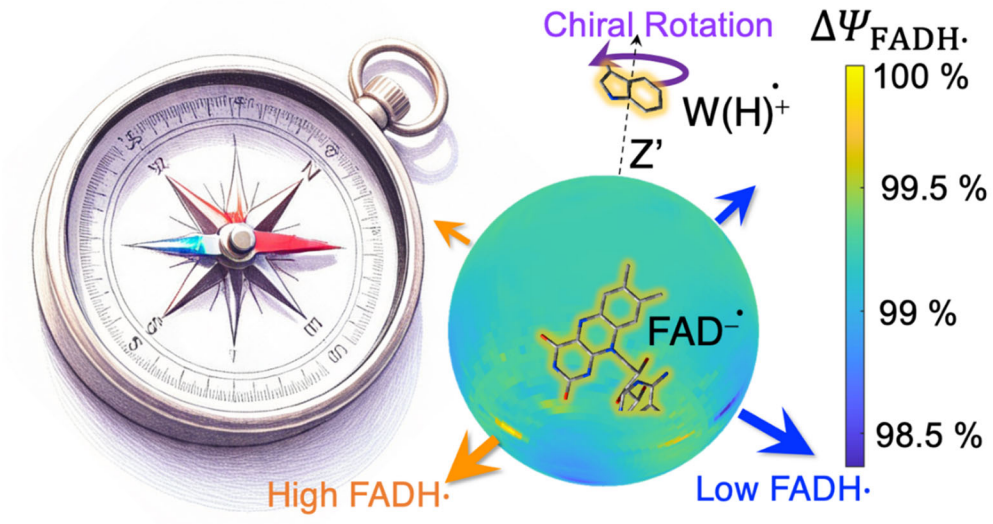
神戸大学ライフ光学イノベーション研究センターの小堀康博教授、婦木正明特命助教、神戸大学大学院理学研究科（当時）の濱田美里氏と、東邦大学薬学部の岩田達也准教授、埼玉大学大学院理工学研究科の長嶋宏樹助教（量子科学技術研究開発機構 協力研究員）、名古屋工業大学生命・応用化学類の神取秀樹特別教授（オプトバイオテクノロジー研究センター長）、アルベルト・ルートヴィヒ大学フライブルクのStefan Weber教授らによる共同研究チームは、動物の磁気感受に重要な役割を果たすと考えられている光受容タンパク質における中間体の立体構造変化を電子スピン共鳴法によって示しました。さらにタンパク質内部のアミノ酸残基のキラル回転運動が導くキラリティ誘起スピン選択性を特徴づけ、中間体のスピン量子性が外部磁場の方向に依存する磁気コンパス効果を明らかにしました。

本研究成果は、渡り鳥など様々な生物が示す地磁気の感受性の起源と考えられている磁気コンパス効果において、特定のアミノ酸残基のキラル回転が増強する役割を初めて示したものです。この知見から、生体分子を用いる微弱な磁気センサー開発への応用や、生物による光磁気感受に関わるシグナル伝達のしくみの理解を前進させるものとして期待がもたれます。

本研究成果は、2026年10月30日（日本時間）に米国科学誌『*The Journal of Physical Chemistry Letters*』に掲載される予定です。

ポイント

- ✓ 様々な生物が示す地磁気感受性の起源と考えられている磁気コンパス効果については分子・原子レベルでの検証は未だ不十分であり、その詳細な機構は明らかでない。
- ✓ クリプトクロムという青色光受容タンパク質において中間体の立体構造変化を示し、アミノ酸残基のキラル回転運動が導くキラリティ誘起スピン選択性を特徴づけた。中間体のスピン量子性が外部磁場の方向に依存する磁気コンパス効果の増強を示した。



クリプトクロムのキラリティスピン選択性(CISS)による磁気コンパス

©Yasuhiro Kobori, *The Journal of Physical Chemistry Letters,* 2026 (DOI：10.1021/acs.jpclett.6c02747) (CC BY)

研究の背景

渡り鳥や植物など様々な生物には、クリプトクロムとよばれる光受容タンパク質が存在します。クリプトクロムには FAD とよばれる青色光を吸収する色素が存在しており、この色素が色光を吸収して近傍の複数のトリプトファン残基($W_A(H)$, $W_B(H)$, $W_C(H)$)から段階的に電子を引き抜く化学反応が進行して電荷分離状態 $FAD^{-\cdot}\cdots W_B(H)^{+\cdot}$、$FAD^{-\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$を連続的に生成します。これらは、磁性を示すラジカル対として存在しますが、渡り鳥は、電荷分離状態の磁性による量子力学効果（磁気コンパス）を利用し外部磁場の方向によって電子スピン状態※1 が影響を受け反応収量を変化させて、地磁気の方向を感知するという仮説が考えられていました[1]。さらに最近になって、分子のキラルな構造や運動によるスピン選択性（キラリティスピン選択性：CISS）※2 が報告[2]され、生物学や材料科学におけるスピン現象の理解に新たな側面をもたらしています。CISS とは、右回りのらせん回転などによるキラル構造が特定の不対電子スピンの向きの電子または正孔を外部磁場方向に依存して優先的に伝達させ、著しいスピンの偏極を生み出す驚くべき現象です。これと生物学的電子移動、とりわけラジカル対に基づく磁気感受性との関連については、ほとんどが解明されていません。特に、クリプトクロムに生成する中間体の立体構造変化や運動性による電子スピン状態が外部磁場の方向によってどのような影響をうけるかを検証する実験的研究が全く行われておらず、磁気コンパス効果に重要な役割を果たすと考えられるスピン選択的反応機構の詳細は不明でした。

これまで小堀教授のグループは、時間分解電子スピン共鳴法※3 を駆使し、植物光合成における光化学系 II やクリプトクロムなどで、光電荷分離状態の構造解析を行ってきました[3,4]。中間体スピン状態に生じる異方性※4 を外部磁場空間方向に分解しその反応性をホログラムのように空間投影し解析するイメージング法を開発し、光反応中間体の立体配置を三次元映像で可視化する方法論を確立しました。これにより、クリプトクロムによる光反応中間体がどのような立体構造変化を起こし、どのようにスピン状態が電子軌道や分子運動で異方的なシグナリング反応を起こすかを調べ、磁気コンパス効果の解明につなげることが期待されていました。

研究の内容

本研究では、外部磁場存在下で反応中間体の磁気的性質をマイクロ波により検出する時間分解電子スピン共鳴法を用い、光電荷分離状態を−153 ℃の低温条件と、この条件から昇温させた−33 ℃のそれぞれで観測しました。大腸菌より発現・精製したアフリカツメガエル由来のクリプトクロム（*Xenopus laevis* cryptochrome-DASH: *Xl*CRY-DASH）に対しパルスレーザー光を照射しました。これにより生成した光電荷分離によるラジカル対 $FAD^{\bullet-}\cdots W_B(H)^{+\bullet}$ のマイクロ波の吸収（A）および放出（E）の信号を 0.1 マイクロ秒（0.1 μs：１千万分の１秒）の精度で検出しました（図 1a）。このマイクロ波遷移の信号を、量子論に基づき CISS を考慮したスピン相関ラジカル対モデル(図 1b)により解析しました（図 1a,c)。

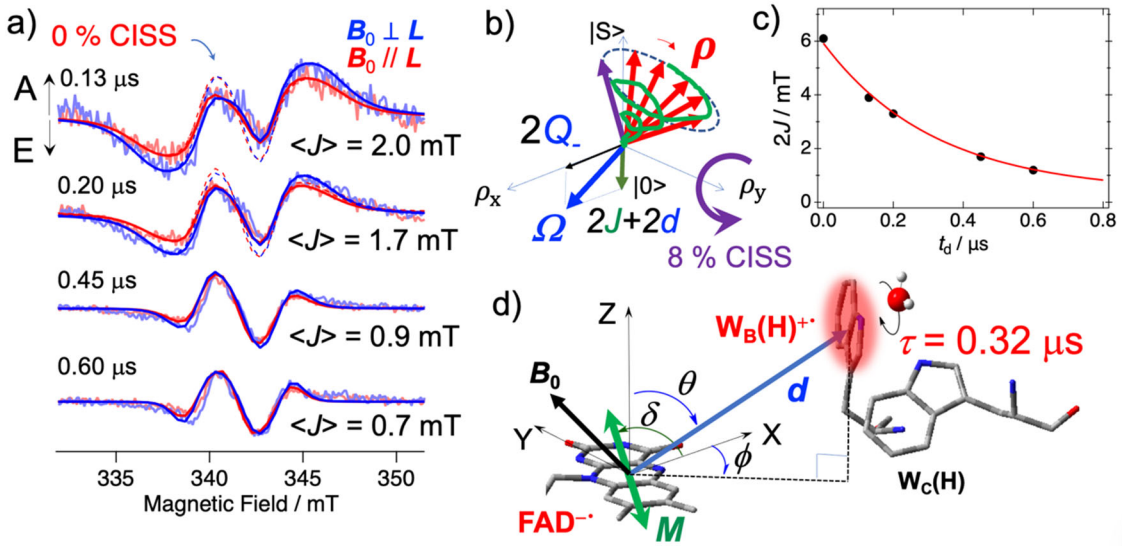


図１．時間分解電子スピン共鳴による計測結果（−153 ℃）と、量子論モデルによる光電荷分離構造変化の解析

a) クリプトクロム野生型(*Xl*Cry-DASH)の 450 nm レーザー光照射によって観測された時間分解電子スピン共鳴スペクトルと CISS 効果を考慮したシミュレーション。スピン双極子間相互作用の異方性を抽出するため赤線は励起光偏光方向(***L***)と外部磁場($\boldsymbol{B}_0$)を平行にして測定した結果で、青線は、***L*** と $\boldsymbol{B}_0$ を垂直にして測定した結果。A および、E はマイクロ波の吸収と放出による電子スピン分極信号強度をそれぞれ示す。b) CISS(8%)を初期化として考慮したスピン相関ラジカル対の交換相互作用(2***J***)、スピン双極子間相互作用(2***d***)、超微細相互作用(2***Q***)による量子ビット運動モデル。c) スペクトル解析から得られた光照射後の立体構造変化による交換相互作用(2***J***)の減衰曲線。d): a)の線形解析より得られた第二電荷分離状態の立体構造と、CISS を発現するアミノ酸残基 $W_B(H)^{+\bullet}$ のキラル回転。

©Yasuhiro Kobori, *The Journal of Physical Chemistry Letters,* 2026 (DOI：10.1021/acs.jpclett.6c02747) (CC BY)

その結果、第二電荷分離状態 $FAD^{\bullet-}\cdots W_B(H)^{+\bullet}$ に生成したスピン偏極※５ には、CISS による一重項(S)と三重項(T_0)スピン状態間の量子干渉※２を伴った量子ビット運動（図 1b）が交換相互作用(2***J***) ※６、スピン双極子間相互作用(2***d***) ※７、超微細相互作用(2***Q***)※８による協働効果で発現することをつきとめました。図 1a の時間分解電子スピン共鳴スペクトルに対する励起光偏光(***L***)効果の解析の結果、電荷分離状態の立体構造変化には、アミノ酸残基 $W_B(H)^{+\bullet}$ のキラル回転を伴うことが明らかになり、わずかではあるものの、キラル回転によるスピン選択性を示す

CISS 効果(8%)が定量的に明らかになりました(図 1b,d)。

さらに、昇温させた条件(-60℃、-33℃)で得られた第三電荷分離状態 $FAD^{\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$のスピン偏極についても、同様の解析を行ったところ、6%以下ではあるもののわずかな CISS 効果を示すことが明らかになりました。クラミドモナス由来動物型クリプトクロム *Cra*CRY に対する、時間分解偏光分光計測による先行研究[5]からは、1)第三電荷分離状態における過渡偏光度は *Cra*CRY 結晶構造から予想された $FAD^{\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$の偏光度とほぼ一致しておりこの中間体での構造変化が僅かであること、2) 一方、第二電荷分離以前に観測された過渡偏光度は、結晶構造から予測された $FAD^{\cdot}\cdots W_B(H)^{+\cdot}$偏光度と大きく異なっており、今回の第二電荷分離状態 $FAD^{\cdot}\cdots W_B(H)^{+\cdot}$に生じた $W_B(H)^{+\cdot}$のキラル回転による配向変化を強く支持することを示していました。これらの結果より、長距離電荷分離状態 $FAD^{\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$に生成した CISS 効果は、第二電荷分離時点の $W_B(H)^{+\cdot}$キラル回転（図 1d)で生じた CISS による S-T_0 量子干渉※２の最終電荷分離状態 $FAD^{\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$スピン系への転写に起因することが支持されました。

最後に、$FAD^{\cdot}\cdots W_C(H)^{+\cdot}$に生成した電子スピン偏極の解析で得られた最終電荷分離構造と、量子力学的 CISS 効果(6%)に伴う異方的なスピン変換過程や反応速度から、この状態を経由し生成するシグナル伝達状態(図 2)の空間異方性を予測しました（図 3)。

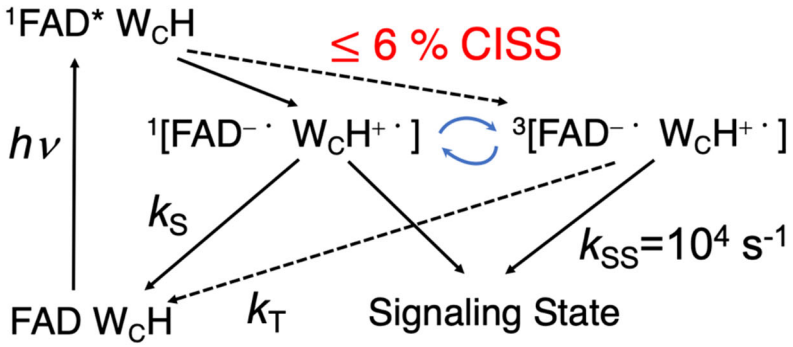


図２．キラリティスピン選択に伴う、一重項、三重項電荷分離状態のスピン変換と化学反応によるシグナリング反応スキーム

©Yasuhiro Kobori, *The Journal of Physical Chemistry Letters,* 2026 (DOI：10.1021/acs.jpclett.6c02747) (CC BY)

基準とする分子軸をハトのクリプトクロム（*Columba livia* CRY4）の結晶構造から取り出し、$FAD^{\cdot}$における g_X 軸および g_Y 軸に定め（図 3a）空間異方性のマッピングを計算予測しました。CISS を考慮しない従来のラジカル対モデル(図 3b)では、最大収率と最小収率の差は 2.5×10^{-5}であり、図 3b に示すシグナル伝達の異方性はわずか 0.3 %にすぎないことがわかりました。このようなごくわずかな収率異方性は、13 種類の異なる核スピンによる異なる主軸を持った超微細相互作用、スピン双極子間相互作用による異方性で摂動を受けた S-T 混合スキームの複雑さに由来しており、磁気コンパスとしての性能は著しく劣っていることがわかりました。

これに対し、僅かな CISS 効果(6%)を考慮した場合でも、より増強された収量異方性マッピングが得られました(図 3c)。特定の磁場方向として、FAD 長軸方向(θ_D = -30° : 図 3 青矢印)での顕著な収量減少は、CISS による不対電子 1 と 2 にそれぞれに↑ と ↓の偏極スピンが生じ、同時に

$2d + 2J = -122$ mT と負になることで一重項性が強くなり、電荷再結合が優勢となるためです。それに対し、FAD 短軸方向($\theta_D = 65°$：図 3 黄色矢印)での顕著な収量増加は、$2d + 2J = +108$ mT と正になることで三重項性が強くなり(図 1b)、シグナル生成反応が優勢となるためです。

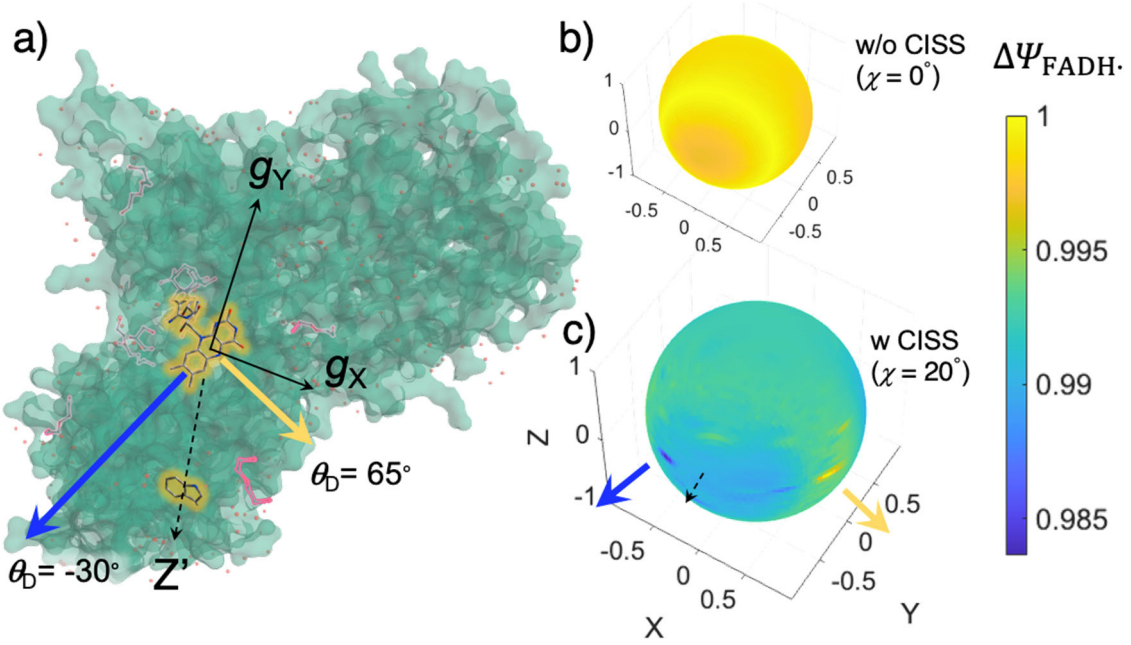


図 3．わずかな CISS 効果が生み出す、シグナリング反応生成収量異方性の増強と磁場方向志向性

a) *Columba livia* CRY4 の PDB コード(6PU0)から抽出した FAD および $W_C(H)$（W318）の結晶構造。$FAD^{\cdot-}$における g_X 軸および g_Y 軸、ならびに CISS 回転の主軸（Z'）が示されている。b, c) $FAD^{\cdot-}$の主軸（X-Y-Z）座標系におけるシグナル伝達状態の正規化収率異方性のマッピング。332.5 mT での光誘起電荷分離において、CISS により異方性が 1.6 %にまで増幅されている。凡例の色分けは、正規化収率異方性に対応している。

©Yasuhiro Kobori, *The Journal of Physical Chemistry Letters,* 2026(DOI：10.1021/acs.jpclett.6c02747) (CC BY)

また、FAD 長軸側の反転磁場方向($\theta_D = 147°$)では、空間反転対称性の破れ※ 9 によって、CISS による不対電子 1 と 2 のそれぞれに、↓ と ↑ の反転偏極が生じます。そのことで、$2d + 2J = -122$ mT による負の作用で三重項性が強くなり、シグナル生成反応が優勢となります。以上のように CISS による S-T_0 量子干渉効果がシグナル生成反応効率の異方性と特定の磁場方向の志向性を増強させる新たな磁気コンパス効果のしくみが明らかとなりました。

今後の展開

本研究は、渡り鳥など様々な生物が示す光と地磁気の感受性の起源として有力視されている磁気コンパス効果において、キラル回転運動による役割を初めて示したものです。今後は、中間体におけるキラル回転運動の詳細や、空間反転対称性の破れによる偏極信号の反転と、シグナル反応収量の変調を分光計測で計測し CISS による磁気コンパス効果の詳細を明らかにする研究の進展に大きな期待がもたれます。これらの知見から、生体分子を用いる微弱な磁気センサー開発

への応用や、生物による光磁気感受に関わるシグナル伝達のしくみの理解を前進させるものとして期待がもたれます。

用語解説

※１　電子スピン状態：　不対電子の自転運動（スピン）による磁性の有無を与える状態のこと。電子対を形成しない不対電子を持つ中間体などは電子スピンによる磁性を示す。一つの電子スピンには、その右向きまたは左向きの自転方向に応じた ↑ と ↓の二つの量子状態が存在する。二つの電子 1 と 2 からなる二電子系では、粒子 1 と粒子 2 の対によるスピン関数は、$|S>=(|\uparrow_1\downarrow_2>-|\downarrow_1\uparrow_2>)/\sqrt{2}$ や、$|T_0>=(|\uparrow_1\downarrow_2>+|\downarrow_1\uparrow_2>)/\sqrt{2}$などで表現され、それぞれ一重項状態、三重項状態とよばれる。一重項は磁性を持たないが三重項は磁性を示す。生成した一重項ラジカル対と、三重項ラジカル対は反応性が異なる。このため量子力学的な$|S>-|T_0>$の量子重ね合わせが外部磁場の方向に依存すれば、ラジカル対やシグナル反応の収量が外部磁場の方向によって変調を受けるため、磁気コンパス効果が期待される。

※２　キラリティスピン選択性(CISS)：右回りのらせん回転などによるキラル構造が特定の不対電子スピンの向きの電子または正孔を外部磁場方向に依存し優先的に伝達し、スピン偏極を生み出す現象のこと。互いに離れた不対電子 1 と 2 からなる二電子系の一重項電荷分離が CISS を示す場合、スピン関数は、$|\psi_\chi\rangle = \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)|S\rangle + \sin\left(\frac{\chi}{2}\right)|T_0>$による量子干渉を起こした量子重ね合わせで表現できる。$\chi=\pi/2$（右巻きらせん）の時 CISS 効果 100 %となり、離れた位置にある不対電子 1 と 2 にはそれぞれに↑ と ↓の偏極スピンが生じる。$\chi=-\pi/2$ の左巻きでは、それぞれに↓と↑の逆偏極スピンが生じる。この CISS によるスピン関数を初期化状態とすれば、後続する量子力学的$|S>-|T_0>$量子重ね合わせには CISS のみならず、ラジカル間相互作用に参画する超微細相互作用、交換相互作用やスピン双極子間相互作用による変調を受け、ラジカル対の反応収量が外部磁場の方向によって増強を受けることが期待される。

※３　時間分解電子スピン共鳴法：電子スピン状態の磁気エネルギーが、電磁石で発生させた外部磁場や中間体分子どうしの磁気エネルギーによって影響を受ける様子をマイクロ波の吸収や放出により検出する手法。時間分解電子スピン共鳴法では、ナノ秒（ナノ秒は１０億分の１秒）パルスレーザーの照射直後に生成する不安定な中間体を、１００ナノ秒単位の連続撮影のように観測することができる。

※４　異方性：ある性質が空間方向に対する依存性を示すこと。異方性がないことを等方性とよぶ。

※５　スピン偏極：電子スピン量子状態に生じた存在確率の差のこと。光電荷分離反応で生成する中間体ラジカル対では、一重項状態が選択的に生成した後、$|S>-|T_0>$間の量子重ね合わせが起これば、$|T_+>=|\uparrow_1\uparrow_2>$や、$|T_-\rangle=|\downarrow_1\downarrow_2>$状態の存在確率との差を生じ、電子スピン偏

極が生成する。時間分解電子スピン共鳴法では、この偏極をマイクロ波の吸収や放出信号として観測することができる。

※６　交換相互作用：スピンが相関したラジカル同士の不対電子軌道の重なりで生成する一重項-三重項エネルギー差のこと。

※７　スピン双極子間相互作用：三重項状態を構成する二つの粒子どうしの磁気モーメントから生じる磁気的相互作用。互いの粒子が磁性を持つため異方性を示す。この異方性による応答磁場が外部磁場方向と平行になる方向を主軸という。またこの相互作用の大きさは粒子間の距離にも依存する。

※８　超微細相互作用：ラジカル対を構成するそれぞれのラジカルの不対電子と核スピンとの磁気的相互作用のこと。$FAD^{-\bullet}$と$W_C(H)^{+\bullet}$はどちらも窒素核スピンとの大きな超微細相互作用による異方性を示し、磁気コンパス効果の起源となる。

※９　空間反転対称性の破れ：スピン双極子間相互作用などラジカル対を構成するそれぞれの不対電子や核スピンとの磁気的相互作用は空間反転対称性を保っており、異方的相互作用の符号は逆方向磁場に対して対称となる。一方、CISS においては、右巻きのキラル回転に対して逆方向の外部磁場が印加されると、左巻きのキラル回転に対して正方向の外部磁場が印加された条件と同等にならなければならないため、スピン選択性が反転する**※２**。この符号が磁場の方向で反転する性質のこと。この性質により CISS には強い異方性を生じる。この異方性による反対称化が最大になるキラル回転軸を CISS 軸とよぶ。

参考文献

[1] Ritz, T.; Adem, S.; Schulten, K. A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds. *Biophys. J.* **2000**, 78, 707-718.

[2] Eckvahl, H. J.; Tcyrulnikov, N. A.; Chiesa, A.; Bradley, J. M.; Young, R. M.; Carretta, S.; Krzyaniak, M. D.; Wasielewski, M. R., Direct observation of chirality-induced spin selectivity in electron donor-acceptor molecules. *Science* **2023,** *382* (6667), 197-201.

[3] Hasegawa, M.; Nagashima, H.; Minobe, R.; Tachikawa, T.; Mino, H.; Kobori, Y., Regulated Electron Tunneling of Photoinduced Primary Charge-Separated State in the Photosystem II Reaction Center. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 1179-1184.

[4] Hamada, M.; Iwata, T.; Fuki, M.; Kandori, H.; Weber, S.; Kobori, Y., Orientations and water dynamics of photoinduced secondary charge-separated states for magnetoreception by cryptochrome. *Commun. Chem.* **2021,** *4* (1), 141.

[5] Lacombat, F.; Espagne, A.; Dozova, N.; Plaza, P.; Müller, P.; Brettel, K.; Franz-Badur, S.; Essen, L.-O., Ultrafast Oxidation of a Tyrosine by Proton-Coupled Electron Transfer Promotes Light Activation of an Animal-like Cryptochrome. *J. Am. Chem. Soc.* **2019,** *141* (34), 13394-13409.

謝辞

本研究は以下の研究助成を受けて実施されました。

・科学研究費助成事業基盤研究(A) (No. JP25H00903)
・科学研究費助成事業基盤研究(B) (No. JP26K01634)
・科学研究費助成事業挑戦的研究(萌芽) (Nos. JP25K22299, JP26K22763)
・戦略的創造研究推進事業 JST-CREST(No. JPMJCR23I6)
・戦略的創造研究推進事業 JST-PRESTO(No. JPMJPR24F7)
・文部科学省「光・量子飛躍フラッグシッププログラム (Q-LEAP)」(No. JPMXS0120330644)
・神戸大学国際共同研究強化事業(B 型)

論文情報

・タイトル

“Chirality-Induced Spin Selectivity in Photoinduced Charge-Separations of Cryptochrome: Potential Role in Magnetoreception”

DOI：10.1021/acs.jpclett.6c02747

・著者

Yasuhiro Kobori*, Misato Hamada, Tatsuya Iwata, Hiroki Nagashima, Masaaki Fuki, Hideki Kandori, Stefan Weber　*は、責任著者

・掲載誌

The Journal of Physical Chemistry Letters