

3. ポルフィリン連鎖で拓く人工光合成と分子エレクトロニクス

研究代表者 小夫家 芳明

[1] 研究の目標

光合成植物は地球への唯一の入力エネルギーである太陽光を用いて反応中心から電子を取り出し、膜を介した電子輸送と共役させたプロトン輸送を行って化学エネルギーを固定している。動物はこの過程の廃棄物である酸素を用い、植物光合成産物の糖を燃焼する過程でエネルギーを獲得する見事な循環系を構築している。脳・神経の信号伝達はこの生成エネルギーを用いて濃縮した金属イオンを、膜を介して大きな流束を発生させることによって行っている。

本研究では超分子科学の手法を用いて、これら生体の根幹機能を担う人工システムを全構築 (Total Construction) することを目指している。本講演では光合成機能の構築に向けた光合成アンテナ、電荷分離中心と電子伝達鎖の構築と相互連結について報告する。

エネルギー、電子を効率よく伝達する仕組みは同時に、分子エレクトロニクスの研究が探求している魅力的なターゲットでもある。上記目標の達成と共に分子ホトニクス、分子エレクトロニクス材料への展開を併せて目指している。

[2] 研究の内容

光合成反応は生体膜中にクロロフィルその他の色素を3次元空間に配列固定することによって行われている。その空間配置にはペプチドが重要な役割を果たしているが、その多くは共有結合を使わずにシステムを構築している。本研究ではクロロフィル代替物としてポルフィリンとその金属錯体を用いる。単純化のためペプチドを使わず、共有結合を使わず、単離可能なほど安定でありながら、必要に応じて切断ができるような、ポルフィリンを空間的に配置固定する方法論を手に入れる。

1. ポルフィリン多量体

本研究への発端は、イミダゾリル置換ポルフィリン亜鉛錯体 **1** がイミダゾール-Zn 間の相補的配位結合によって非常に強固で安定な二量体 **2** を形成し、光合成反応中心のスペシャルペアを与えることを見いだした (JACS、1994 年) ことにある。中心金属の Zn は五配位構造が安定な為、2 量体形成で止まりそれ以上は成長しない。このイミダゾリル置換ポルフィリンの相対するメソ位置で連結したビス (イミダゾリルポルフィリン) **3H₂** を合成し、これに Zn を挿入すると、連続的な相補的配位結合が連結した多量化組織体のポリ(ポルフィリン) **4** を生成した。

分子量 GPC 分析の結果、CHCl₃ 中では組織体 **4** は 10 万に極大を有し最大は 50 万を越える分子量分布を持つ、160 個から最大 800 個までのポルフィリンを連結した極めて巨大なポルフィリン組織体であることが示された。分子力場計算の結果と

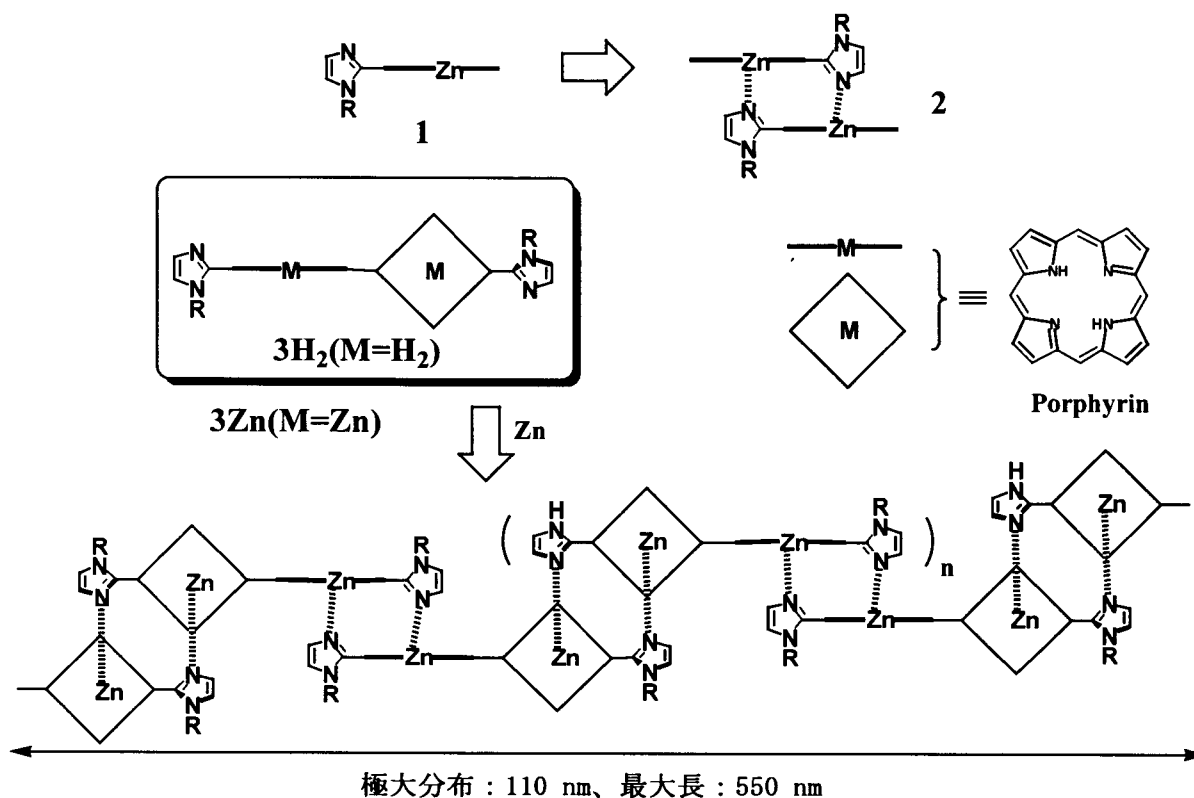


図1 相補的配位結合により生成したポルフィリンアレーの構造

合わせると、分子鎖長は110nmに極大を有し550nmまでの長さで見積もることができる。この長大分子をAFMを用いて観測すると、分子鎖長が200nm程度、厚さがほぼ0.7nmの直線状構造体の像が得られ、4は一次元の組織体であることを確認した。

組織の解裂と再組織化 超分子組織化法を用いる利点は、巨大分子を得るための結合生成の易しさだけではない。4のCHCl₃溶液に配位性のMeOHを滴定してゆくと、30%添加した時点で完全にその構成単位3Znへと解離することが分かった。長大高分子を与える配位結合が簡単に解裂することを明確に示している。いま4と2の5:1混合物をCHCl₃に溶かすと両者はそれぞれ独立に存在し、結合の組み替えは起こらない。しかし解裂性溶媒組成のCHCl₃/MeOH(1:1, v/v)に溶かし、その後溶媒を除去して再組織化を行うと、1によって末端が止められた4のオリゴマー混合物が得られた。これらオリゴマーはGPCを用いて分取単離することが可能で、単離した各成分をNMRによって同定した。これにより単離した成分の分子量をポリスチレンを用いて推定した先の値と比較すると、大変興味深いことにGPCで評価した分子量がむしろ過小評価であり、更に大きな組織体であることも明らかとなった。以上から好みの長さの分子ワイヤを自由に調整できること、末端ポルフィリンの構造を適当に選ぶことにより、望みの官能基を分子の末端に導入できることが明らかとなった。

2. 大環状アンテナ組織体

1995年2つのアンテナ錯体の見事な構造解析が発表された。LH2は膜面に平行に

9個のクロロフィル単量体と膜面に垂直に9個のクロロフィル2量体が整然と並んだリング構造を有している。より大きなLH1も同様に16個のクロロフィル2量体が膜面に垂直にリング状に配列した構造を有し、直径約7nmの大きなリング空間内には反応中心をそっくり取り込んでいる(図2a)。

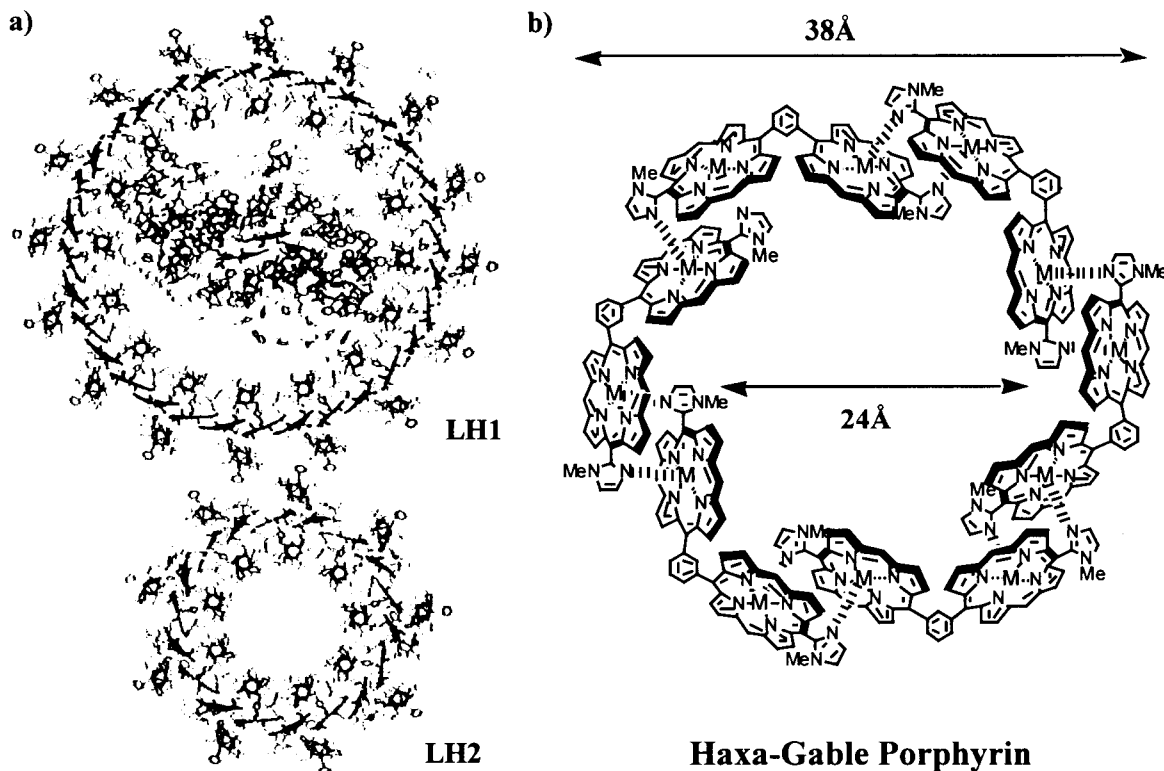


図2 光合成色素の配置 (a) と大環状アンテナ錯体モデル (b)

直線構造で配位組織体の成長方向が正反対を向いているメソーメソ結合ポルフィリンに代えて *m*-フェニレン連結ビス(イミダゾールポルフィリン)を合成した。これは相互に120°の角度を有し分子内環化反応に有利である。事実両者のGPCの測定結果は全く異なり、前者が極大分布10万を示すのに対し、後者は約5000程度の分子量を示した。しかも一旦配位性溶媒で組織を解裂させ、大希釈条件下で改めて組織化を行うと分子量分布が一層鋭いクロマトグラムを与えた。X線小角散乱測定結果を用いてGuinierプロットからその粒子径を評価したところ、約40Åの粒子径が得られ *m*-ゲブルポルフィリンの6量体(計12量体のポルフィリン環状連鎖体、図2b)から予想される値とほぼ一致した。

3. 光合成反応中心の構築

1984年に明らかにされた光合成反応中心の構造は、膜蛋白の結晶構造が初めて得られた科学的意義と共にその美しさは特筆される。上記のイミダゾール-Zn間の相補的配位組織化法を用いると容易にその構造体を得られる。即ちメソーメソ結合ビスポルフィリンの片方だけに亜鉛を導入することにより、スペシャルペア-フェオフィチンのモデルが得られ、更にこのフリーベースポルフィリンの片方のメソ位

置に電子受容体のジイミドを導入すると、実に容易にキノン-フェオフィチン-スペシャルペア-フェオフィチン-キノンと連結した、上記バクテリア型の光合成反応中心が構築された。

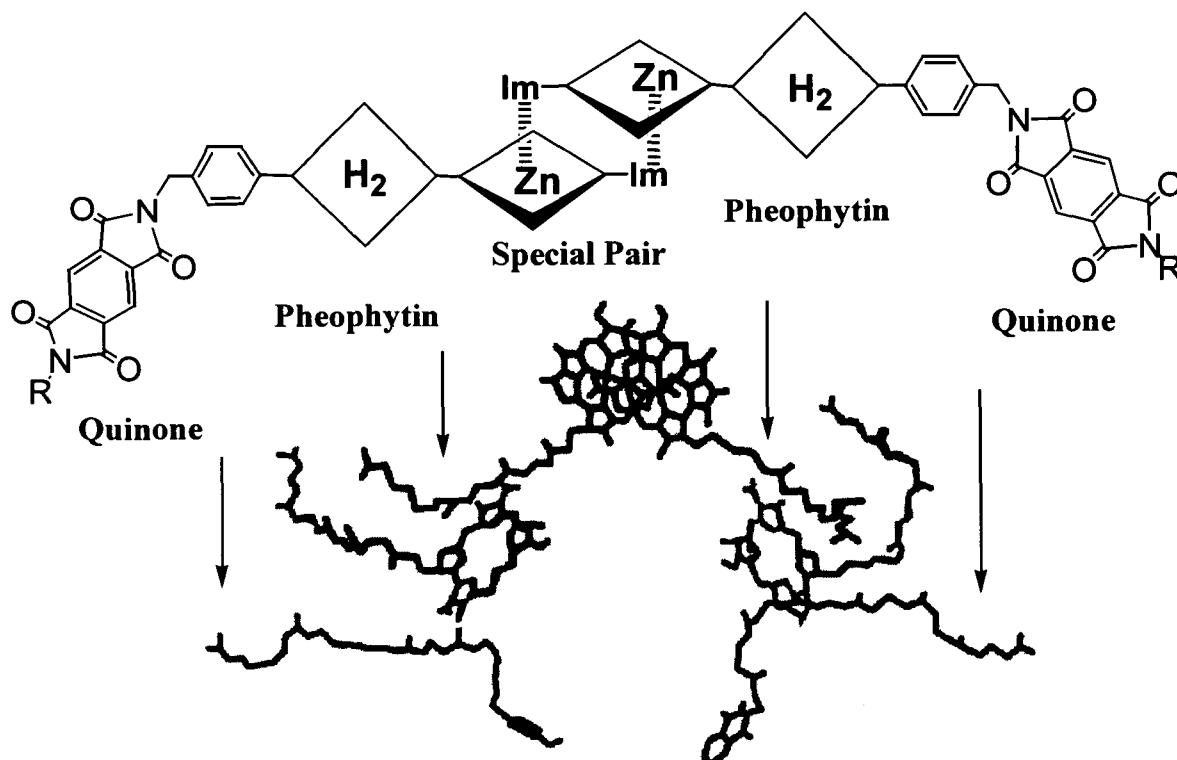


図3 バクテリアの光合成反応中心と超分子組織体による表現

4. 分子配線

末端にメルカプト基を有するイミダゾリルポルフィリン Zn 錯体を合成し、チオラート基を介してイミダゾリルポルフィリン Zn 錯体を金表面に結合させることが出来た (図4)。

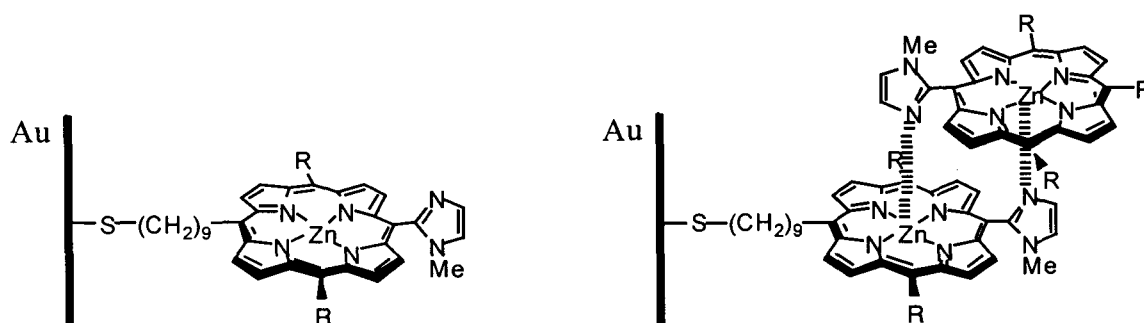


図4 チオラート基を用いる金表面へのポルフィリンの配線接点

イミダゾリルポルフィリン Zn 錯体は相補的配位結合の担い手であり、これを開始点として更にイミダゾリルポルフィリン Zn 連鎖体を延ばすことができる。現在2つの金表面を直線状のポルフィリン配位組織体で連結する試みを行っている。