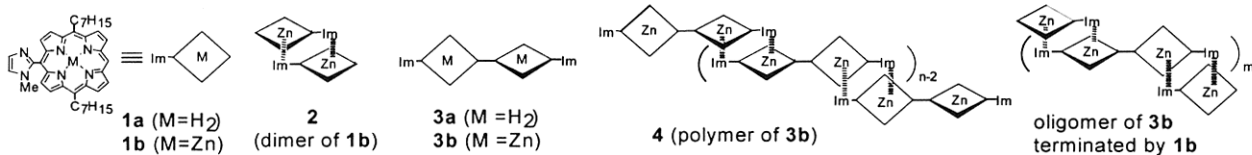


奈良先端大○小川和也・小夫家芳明

光合成モデルの人工構築には天然のクロロフィルとの類似性等からポルフィリンが使われ、その多量体の研究が盛んに行われている。また、ポルフィリン多量体が分子デバイスの材料として優れた光学特性を持つことが近年示された。我々は配位結合を利用することによって結合と解裂を容易に制御することのできるポルフィリンの超分子組織化体の構築を目指し、人工光合成系および分子デバイスへのアプローチを試みている。以前、イミダゾリル置換ポルフィリン亜鉛錯体が相補的配位結合によって 2 のように非常に強固で安定な二量体を形成することを明らかにした。

今回、共有結合で連結したビス(イミダゾリルポルフィリン) 3a へ亜鉛を挿入することにより、亜鉛とイミダゾールとの間の相補的配位結合が連続的に生じることによってポルフィリンの多量組織化体 4 が得られることを見いだした。GPC 分析より 4 の分子量は 10 万を頂点に最大は 50 万を越える分布を示し、重合度 n は 80 から最大 400 までの多量組織化体であることが示された。分子力場計算と合わせると分子鎖長は 110 nm から 550 nm と見積もられた。AFM により分子鎖長が 200 nm 厚さが約 0.7 nm の像が得られ、4 は一次元方向に伸びたひも状の組織化体であることを確認した。

4 の CHCl_3 溶液に配位性の MeOH を滴定し吸収スペクトルの変化を測定したところ、478 nm に等吸収点を示し 30 % の MeOH 添加で単量体 3b へと解離することが分かった。そこで 4 と 2 の 5:1 混合物を $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (1:1, v/v) に溶解することによってそれぞれを 3b、1b へと解離させ、溶媒を除去することによって再組織化を行った。それを CHCl_3 に再溶解し GPC 分析を行ったところ、1b によって末端が止められた 3b のオリゴマーが検出された。また各オリゴマーの単離も可能であり好みの長さの分子ワイヤを自由に調整できることが示された。末端ポルフィリンの選択により人工光合成系、分子デバイスへの展開が期待される。



奈良先端大 ○後藤千草・山村美香・吉野直美・小夫家芳明

我々は、レゾルシン環状 4 量体 1 および非対称コール酸二量体 2 を合成し、これらが脂質二分子膜中で自己集合体を形成することにより、1 はハーフイオンチャネルとして、2 は電位依存性膜貫通型イオンチャネルとして機能することを明らかにした。

1 は剛直なステロイド骨格を有しており、アルキル鎖を有する 3 に比べてより安定な開状態を示した。開寿命は 3 が 35 ms であるのに対し、1 は 2.5~4.5 s で、グラミシジン A (0.5 s) よりも長く、1 が非常に安定なチャネルを形成していることが示唆された。シングルイオンチャネル電流測定より、1 の伝導度は 9.9 pS で、3 の 1.6 倍だった。これはメチルエーテル基を導入したことにより、膜内ポア形成部の親水性が増したためと考えられる。カチオン-アニオン選択性 ($P_{\text{K}^+}/P_{\text{Cl}^-}$) は 3 が 20 であるのに対し、1 は 8.2 と低下した。このことから、疎水部における親水性の付与は選択性を低下させると思われる。またカリウム-ナトリウムイオン選択性 ($P_{\text{K}^+}/P_{\text{Na}^+}$) は、1 が 2.8、3 が 3 と同程度であった。このことから、カチオン選択性はイオンの入り口に当たるレゾルシン部で決まっていると考えられる。

2 は末端にリン酸およびカルボン酸を有しているため、pH により異なる解離数を示す。一定方向の電圧を印加しながら 2 を脂質二分子膜中に配向導入させ、シングルイオンチャネル電流測定を行った結果、pH 8.2 では整流性が観測されることが明らかになった。一方 pH 5.5 では、整流性は観測されなかった。以上のことから、1 は pH 5.5 では、リン酸およびカルボン酸とも -1 価となるため配向しないが、pH 8.2 ではリン酸 -2 価、カルボン酸 -1 価となり電荷が非対称となるため、外部電場に対し安定な向きに配向しており、リン酸基の濃縮効果によって、リン酸側からの流れがより大きな電流値として観測されたと思われる。

