

自己組織化法による光合成超構造の人工構築

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 静岡大学大学院電子科学研究科 公開日: 2008-04-11 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 宮地, 秀和 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/1568

氏名・(本籍)	宮 地 秀 和 (兵庫県)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	工博甲第 146 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規程第 5 条第 1 項該当
研究科・専攻の名称	電子科学研究科 電子材料科学
学位論文題目	自己組織化法による光合成超構造の人工構築

論文審査委員	(委員長)		
	教授 長村利彦	教授 横井弘	
	教授 藤波達雄	教授 小夫家芳明	
	助教授 伊ヶ崎泰宏		

論 文 内 容 の 要 旨

太陽光は生物にとって究極的なエネルギー源を提供していることから、光合成反応を用いる光-化学エネルギー変換機能は従来から多くの注目を集めている。本研究は、この光合成反応中心のスペシャルペアーや光捕集アンテナ錯体を自己組織化法を用いて人工的に構築することにより、生体膜のエネルギー変換システムの本質的理解を深めると共に、光合成をモデルとする人工エネルギー変換機能を有する分子機能材料を開発することを目指している。紅色光合成細菌の光合成反応が膜タンパク中のヒスチジン残基(イミダゾール基)の配位によって固定化されたバクテリオクロフィル(Bchl: 中心金属Mg)の3次元配置によって制御されている観点から、ポルフィリンの対面するメソ位置に配位子としてイミダゾール基を導入した新規ポルフィリン、及びその金属置換体を合成し、イミダゾールの中心金属への配位を用いた自己組織化について、吸収スペクトル、蛍光スペクトル、NMRスペクトルを用いて検討した。

まずはじめに、ポルフィリンの中心金属に5配位性のZnを導入することにより、ポルフィリンに導入したイミダゾールの協同的な配位により中心をずらしてポルフィリン面がスタッキングした光合成のスペシャルペアーに類似した構造の2量体を組織化させ、この構造に特徴的な吸収スペクトルの長波長シフトを観測した。また、¹H-NMRスペクトルでは、ポルフィリン面が互いにスタッキングした部分は環電流効果により、大きく高磁場シフトが観測された。蒸気圧降下法による分子量測定によりクロロホルム中で2量体の分子量が得られた。この2量体は、溶液中で非常に安定であり、良好なスペシャルペアーモデルを提出した。なお、本年Zn-クロロフィルをスペシャルペアーとする光合成細菌が発見さ

れている。

さらに、ポルフィリンの中心金属に6配位の可能なMgを導入することにより、¹H-NMRスペクトルにおいて、高磁場シフト成分の積分比の増加から組織化の進行を確認し、光合成のアンテナ錯体(LH2) B850に類似した構造の多量体の形成が可能であることを示した。

また、光合成の光駆動プロトンポンプに見られる電子-プロトンの共役輸送媒体の開発を目指して、イミダゾールを置換したポルフィリンの水素結合からなる組織体を形成させ、その組織化能を水素結合の起こらないN-メチルイミダゾールを置換したポルフィリンと比較した結果、10⁻⁵M以上で水素結合による組織化が起こっていることが示唆された。

これら、自己組織化ポルフィリンを固体として析出させると濃度効果により、ポルフィリン平面を積層させた。連続したπ-スタッキング構造体が得られると考えられる。導電率を測定した結果、多量体への組織化に伴う導電率の増加と活性化エネルギーの減少を確認した。

また、ヒドロキシル基がMgへ配位した超分子構造が示唆されているクロロソームに見られるアンテナ錯体の人工モデルとして、ヒドロキノンをもつ導入したポルフィリンのMg錯体を新たに合成し、¹H-NMRスペクトルの濃度可変、温度可変測定により、高濃度、低温においてスタッキング部分の顕著な高磁場シフトが観測され、その配位組織化が示された。さらに、ヒドロキノン部分のフェノール性水酸基のプロトンを解離させたフェノラートアニオンと金属カチオンとの間で電気的に中性な強力な組織体を形成させ、NMRスペクトルによりその組織化を明らかにした。

ポルフィリンの中心金属以外の金属イオンを用いた配位組織化を検討するため、強力なアニオン性の配位子であるオキシシン(8-キノリノール)を導入したポルフィリンを合成し、金属の価数や金属固有の立体配置を利用した組織化を試み、NMRスペクトルによりそのZn錯体は2量体へ、Ga錯体はmeridionalな3量体への自己組織化を明らかにした。アンテナ錯体のリング構造(B850)に見られるようなエネルギーの非局在化が、Ga錯体の3量体間でも起こっているかどうか検討するため、単量体と3量体に消光剤を加え、消光の度合を比較したところ、3量体の方が消光の度合が約2倍大きく、効率良くエネルギー移動することから、今回合成したモデル物質の3量体間でもアンテナ錯体のようなエネルギーの非局在化が起こっていることが示された。

本研究において、金属配位結合を用いる自己組織化法により、光合成反応中心のスペシャルペアー及びアンテナ錯体の構造を忠実に模倣した安定なモデル錯体を組織化できることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

太陽光は生物に究極的なエネルギー源を提供していることから、光合成反応を用いる光-化学エネルギー変換機能は多くの注目を集めている。本研究では、光合成反応中心のスペシャルペアや光捕集アンテナ錯体の超分子組織構造に着目し、この構造を自己組織化法を用いて人工的に構築することにより、光合成反応に対する本質的理解を深めると共に、光合成をモデルとする人工エネルギー変換材料の開発を目指している。

第1章では光合成の超分子構造体について説明し、本論文の目的について述べている。

第2章ではスペシャルペアの構造に着目し、N-メチルイミダゾールを置換したポルフィリンの自己組織化により2量体を形成させ、吸収、蛍光、2次元NMRスペクトルによりその構造を明確にし、スペシャルペアの構造に類似したモデル錯体の構築に成功している。

第3章ではビス(N-メチルイミダゾール)置換ポルフィリンの中心金属や回転異性体を選択することで組織化を制御し、光捕集アンテナ錯体(LH2)のB850に見られる連続した π スタッキング構造体の形成に成功している。

第4章では光合成の光駆動プロトンポンプ機能を目指して、水素結合の可能なイミダゾールを置換したポルフィリンを合成し、水素結合を用いたポルフィリンの自己組織化について述べている。

第5章では自己組織化ポルフィリンの導電率を測定し、活性化エネルギーを評価することによってその組織化能を評価し、ポルフィリンの π -スタッキングを介した超分子伝導体としての可能性を示している。

第6章ではヒドロキノン置換ポルフィリンを合成し、ヒドロキシル基のMgへの配位を用いた自己組織化により人工アンテナ錯体の形成について述べている。

第7章ではさらに強力な組織体の構築を目指してフェノラート型アニオンと金属カチオンとの静電的相互作用に基づく自己組織化について検討し、Ga錯体の溶液中での2量体構造を明らかにしている。

第8章ではヒドロキシキノリン(オキシシ)置換ポルフィリンを合成し、オキシシの金属錯化を用いた強力な人工アンテナ錯体の構築について報告している。このGa錯体は3量体を形成して効率的な消光が起こることを示し、3量体間のエネルギーの非局在化を示唆した。

第9章では本研究の成果についてまとめ、今後の課題を述べている。

以上のように、本論文は金属への配位や水素結合を利用した自己組織化法を用いて、ポルフィリンを光合成のスペシャルペアやアンテナ錯体に見られるような超分子構造体に組織化することに成功しており、光合成の構造-機能関連の解明並びに人工光合成に対する新規の有力な方法論を提供している。よって本論文は博士(工学)の学位に値すると認定する。