

学位論文題名

電極上に組織化させた

Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達

学位論文内容の要旨

ミトコンドリア膜や光合成膜などの生体エネルギー変換膜中では、膜タンパク質内のポルフィリン誘導体による効率的な一方向性の電子伝達がおこなわれている。この効率良い電子伝達の機構を明らかにするためには、電子伝達へのポルフィリンの構造、ポルフィリン周りの環境、ポルフィリン間の距離などの影響を調べる必要がある。合成ポルフィリンを用いた生体模倣系電子伝達のモデル化は電子伝達に及ぼすそれらの効果を検討するのにとても役立つ。この人工モデル化は、生体エネルギー変換膜における電子伝達の理解を深めるだけでなく、人工的な電子伝達システムの設計の基礎指針を与えると考えられる。本研究では、生体エネルギー変換膜でのポルフィリン誘導体による効率のよい電子伝達システムのモデルとして、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体を用いた。その電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体膜を介する電子伝達に及ぼす諸種の要因を電気化学的に検討した。

第1章では、生体エネルギー変換膜におけるポルフィリン誘導体を介した電子伝達の重要性と問題点を提起し、本研究の目的を述べた。

第2章では、スパーサーメチレン鎖を介してリン脂質に結合した Mn ポルフィリン誘導体 PE-C_n-MnTTP(フェニルポルフィリン)、PE-C_n-MnPFPP(フッ素化フェニルポルフィリン)、PE-C₀-MnDCPP(クロロ化フェニルポルフィリン)、PE-C_n-MnMP(メソポルフィリン) [n=0, 5, 11]を合成した。これらの化合物はリン脂質とともに GC 電極上に組織化された。リン脂質膜内の Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達に及ぼすポルフィリンに結合したハロゲン種、ポルフィリン骨格、ならびにスパーサーメチレン鎖長の効果をサイクリックボルタムグラム(CV)およびインピーダンス測定から検討した。Mn ポルフィリン酸化還元系の式量電位はポルフィリンに結合したハロゲン種に依存し、電気陰性度から予想できるようにフッ素を導入した MnPFPP が最も電位が高かった。Mn フェニルポルフィリン誘導体(MnTTP、MnPFPP、および MnDCPP)は Mn メソポルフィリン(MnMP)よりリン脂質膜中においてポルフィリン間の会合が多いと予想された。また、スパーサーメチレン鎖長は n=5 のとき最も効率のよい電子伝達を示した。

第3章では、スパーサーメチレン鎖を介してジスルフィド基と結合した Mn フェニルポルフィリン誘導体 (MnTTP-C_n-S)₂、(MnDCPP-C_n-S)₂、および (MnPFPP-C_n-S)₂ [n=2, 6, 12]を合成した。金電極上に自己組織化させたこれらの Mn ポルフィリン誘導体単分子膜の電子伝達に及ぼすポルフィリンのハロゲン種とスパーサーメチレン鎖長の効果を CV およびエレクトロレフレクタンス(電位変調反射法; ER) 測定から検討した。式量電位、電子伝達速度定数はポルフィリンに結合したハロゲン種に大きく依存した。この依存性は膜内のポルフィリン間の会合状態から説明でき、会合状態は可視吸収スペクトルの吸収ピークから確かめた。ポルフィリン間の会合は立体障害の大きな塩素基を有する DCP

がポルフィリン間の会合が最も弱く、大きな電子伝達速度が得られた。また、電子伝達速度定数は Mn ポルフィリンと電極との距離を制御しているスペーサーメチレン鎖長に依存し、Marcus 理論から予想されるようにメチレン鎖長の減少に伴い速度定数は増加した。

第4章では、金電極上での自己組織化ポルフィリン単分子膜の ER 測定結果に関し理論的に検討した。s 偏光で測定された ER スペクトルは、透明金電極上での還元体と酸化体のポルフィリン間の差スペクトルと一致した。また、電極上の酸化還元単分子膜の電子伝達速度定数を見積もる手法を新たに導入した。それらの手法を用い、DMSO 溶液中での金電極上での自己組織化 Mn ポルフィリン単分子膜の電子伝達速度定数を計算した。

第5章では、スペーサーメチレン鎖を介してジスルフィド基と結合した Mn メソポルフィリン誘導体(MnMP-C_n-S)₂、(MnMPF₄-C₁₂-S)₂(フッ素化メソポルフィリン) [n=2, 6, 12]を合成した。金電極上に自己組織化させた Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達に及ぼす、ポルフィリンに結合したハロゲン種、ポルフィリン骨格、ならびに Mn ポルフィリン酸化還元系と電極との距離を制御するスペーサーメチレン鎖長の効果を CV および ER 測定から検討した。その結果、Mn ポルフィリン酸化還元系の式量電位ならびに電子伝達速度定数はハロゲン種に依存し、その傾向は第3章の結果と一致した。また、メソポルフィリンは DMSO 溶液中でフェニルポルフィリンより速度定数が大きかったが、水溶液中での速度定数は小さな値となった。フェニルポルフィリンのように立体障害となるフェニル基がないメソポルフィリンは水溶液中においてポルフィリン間の会合が強くなり速度定数が小さくなったと考えられた。さらに、電子伝達速度定数はスペーサーメチレン鎖長に依存し、Marcus 理論から予想されるようにメチレン鎖長の減少に伴い速度定数は増加した。

第6章では、金電極上でのポルフィリン単分子膜に疎水性化合物の導入し、電子伝達に及ぼすその導入の効果を検討した。膜形成能力の強いアルカンチオール(C₁₄-SH)ならびに界面活性剤溶液中で Mn ポルフィリンと複合体形成する疎水性ポリペプチド(Light harvest β; LH β)の導入すると、Mn ポルフィリン単分子膜の CV の酸化還元波は明瞭になり、電子伝達速度定数は導入無しのポルフィリンのみの単分子膜を比較して増加した。つまり、ポルフィリン単分子膜への疎水性化合物の導入により、ポルフィリン間の隙間を疎水性化合物が埋めることで水素発生反応が抑制され、さらにポルフィリン間の会合が抑制できることが分かった。

以上の結果から、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達はポルフィリン間の相互作用(会合)、相互作用(会合)に影響を及ぼすポルフィリン周りの環境、ならびにポルフィリン間またはポルフィリン-電極間の距離に依存することがわかった。リン脂質膜被覆電極の電子伝達では Mn ポルフィリンの自己拡散ならびにポルフィリン間の電子ホッピングを起こすのに最適なメチレン鎖長が存在することを見出した。自己組織化単分子膜系の電子伝達では、ポルフィリン間の相互作用(会合)を制御する諸因子、つまり、ポルフィリンに結合したハロゲン種、ポルフィリン骨格、疎水性化合物の導入により制御することができると明らかにした。ポルフィリン間の会合を抑制することにより、ポルフィリン間またはポルフィリン-電極間の電子伝達速度は増加した。ポルフィリン-電極間の距離が近いときに電子伝達速度は最も速くなった。ポルフィリン間またはポルフィリン-電極間の距離は脂質-ポルフィリン間またはジスルフィド基-ポルフィリン間のスペーサーメチレン鎖長を用いることにより制御することができた。以上のことから、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体は生体エネルギー変換膜のモデルとして有用であると考えられ、電子伝達や光電変換などの分子デバイスとして利用できる可能性が示された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 塚 俊 明

副 査 教 授 瀬 尾 眞 浩

副 査 教 授 高 橋 英 明

副 査 助 教 授 佐々木 健

副 査 教 授 南 後 守 (名古屋工業大学工学部)

学 位 論 文 題 名

電極上に組織化させた

Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達

ミトコンドリア膜や光合成膜などの生体エネルギー変換膜中では、膜タンパク質内のポルフィリン誘導体による効率的な一方向性の電子伝達がおこなわれている。この効率良い電子伝達の機構を明らかにするためには、電子伝達へのポルフィリンの構造、ポルフィリン周りの環境、ポルフィリン間の距離などの影響を調べる必要がある。合成ポルフィリンを用いた生体模倣系電子伝達のモデル化は電子伝達に及ぼすそれらの効果を検討するにあたり重要である。本研究では、生体エネルギー変換膜でのポルフィリン誘導体による効率のよい電子伝達システムのモデルとして、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体を用いた。その電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体膜を介する電子伝達に及ぼす諸種の要因を電気化学的に検討した。

第1章では、生体エネルギー変換膜におけるポルフィリン誘導体を介した電子伝達の重要性と問題点を提起し、本研究の目的を述べた。

第2章では、スパーサーメチレン鎖を介してリン脂質に結合した Mn ポルフィリン誘導体をリン脂質とともにカーボン電極上に組織化させた。リン脂質膜内の Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達に及ぼすポルフィリンに結合したハロゲン種、ポルフィリン骨格、ならびにスパーサーメチレン鎖長の効果をサイクリックボルタムグラム(CV)およびインピーダンス測定から検討した。Mn フェニルポルフィリン誘導体は Mn メソポルフィリンよりリン脂質膜中においてポルフィリン間の会合が多いと予想された。また、スパーサーメチレン鎖長は $n=5$ のとき最も効率のよい電子伝達を示した。

第3章では、スパーサーメチレン鎖を介してジスルフィド基と結合した Mn フェニルポルフィリン誘導体を合成し、金電極上に自己組織化させたこれらの Mn ポルフィリン誘導体単分子膜の電子伝達に及ぼすポルフィリンのハロゲン種とスパーサーメチレン鎖長の効果を CV および電位変調反射 (ER) 測定から検討した。式量電位、電子伝達速度定数はポルフィリンに結合したハロゲン種に大

きく依存した。ポルフィリン間の会合が小さい、塩素基を有する Mn ポルフィリンで最も大きな電子伝達速度が得られた。また、電子伝達速度定数は、Marcus 理論から予想されるように、メチレン鎖長の減少に伴い速度定数は増加した。

第4章では、金電極上での自己組織化ポルフィリン単分子膜の ER 測定結果に関し理論的に検討、電極上の酸化還元単分子膜の電子伝達速度定数を見積もる手法を新たに導入し、DMSO 溶液中での金電極上での自己組織化 Mn ポルフィリン単分子膜の電子伝達速度定数を計算した。

第5章では、スパーサーメチレン鎖を介してジスルフィド基と結合した Mn メソポルフィリン誘導体を合成した。金電極上に自己組織化させた Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達に及ぼす、ポルフィリンに結合したハロゲン種、ポルフィリン骨格、ならびに Mn ポルフィリン酸化還元系と電極との距離を制御するスパーサーメチレン鎖長の効果を CV および ER 測定から検討した。Mn ポルフィリン酸化還元系の式量電位ならびに電子伝達速度定数はハロゲン種に依存し、その傾向は第3章の結果と一致した。また、メソポルフィリンは DMSO 溶液中でフェニルポルフィリンより速度定数が大きかったが、水溶液中での速度定数は小さな値となった。フェニルポルフィリンのように立体障害となるフェニル基がないメソポルフィリンは水溶液中においてポルフィリン間の会合が強くなり速度定数が小さくなったと考えられた。

第6章では、金電極上でのポルフィリン単分子膜に疎水性化合物を導入し、電子伝達に及ぼすその導入の効果を検討した。ポルフィリン単分子膜への疎水性化合物の導入により、ポルフィリン間の隙間を疎水性化合物が埋めることで水素発生反応が抑制され、さらにポルフィリン間の会合が抑制できることが分かった。

以上の結果から、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体の電子伝達では、ポルフィリン間の相互作用(会合)を制御する諸因子で制御することができることを明らかにした。ポルフィリン間の会合を抑制することにより、ポルフィリン間またはポルフィリン-電極間の電子伝達速度は増加した。ポルフィリン-電極間の距離が近いときに電子伝達速度は最も速くなった。以上のことから、電極上に組織化させた Mn ポルフィリン誘導体は生体エネルギー変換膜のモデルとして有用であると考えられ、電子伝達や光電変換などの分子デバイスとして利用できる可能性が示された。

これを要するに、著者は、生体エネルギー変換膜中で中心的に働く金属ポルフィリン化合物を人工的に再構成して、その高率良い電子伝達機構を電気化学的に明らかにしたものであり、生体関連工学への寄与が大なるものである。よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。