

光合成膜系ポルフィリン・キノン誘導体の 組織化と電子伝達

学位論文内容の要旨

本研究は、光合成膜中で行われている効率の良いエネルギー移動および電子伝達システムの構築を目的として、光合成膜系のポルフィリン・キノンを脂質二分子膜および光収穫系タンパク質を用いて、距離と配向、酸化還元電位を制御して電極上に組織化することにより、その効率の良い電子伝達をモデル的に検討したものである。

第一章では、光合成膜などの生体エネルギー変換膜における、エネルギー変換の重要性と問題点を提起した。光合成膜の効率のよい電子伝達が、弱い分子間の相互作用による自己組織化構造により、その機能が発現しているかについて現在解明されている部分を解説し、本研究の目的を述べた。

第二章では、光合成膜でのキノンプールのモデル化を行うため、脂質二分子膜環境におけるキノン誘導体の電子伝達を検討した。生体系のユビキノンなどは疎水的なイソプレノイド鎖により、膜中に安定に存在しているため、アルキルスパーサーを介してリン脂質と結合したナフトキノンおよびアントラキノン誘導体を合成した。これらのキノン誘導体はリポソーム膜および脂質二分子膜中に安定に導入でき、キノンプールのモデルとして有用であった。脂質二分子膜環境下でのキノン誘導体の酸化還元挙動を、膜被覆電極を用いて、サイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry, CV) で検討した。膜中でのキノン誘導体は、膜を構成するリン脂質膜のゲル-液晶相の相転移温度および pH に依存した。キノン誘導体は膜の疎水場にあっても、酸性、中性付近で二電子二プロトン反応をしており、塩基性で二電子一プロトン反応をして、その酸化還元電位が pH に依存することが分かった。脂質二分子膜中でのキノン誘導体の電子伝達は電子とプロトンのホッピングを含んだキノン誘導体の拡散に律速されると示唆された。

第三章では、自己組織化キノン単分子膜を組織化することにより、キノン-電極間の距離を制御したキノン誘導体の電子伝達を検討した。キノン誘導体として、長さの異なるアルキルスパーサーを介してジスルフィドと結合したナフトキノンおよびアントラキノン誘導体を合成した。自己組織化法として、金 (Au) とジスルフィドの特異的な吸着を用いた自己組織化単分子膜 (SAM) を組織化した。二電子二プロトン反応を行うキノン自己組織化単分子膜においても、キノン-電極間の距離と電子伝達速度は比例関係が成り立つことが分かった。また、電極界面にキノン分子が固定化された系であるため、キノン/ヒドロキノン反応の pH 依存性から、その反応スキームが異なることが示唆された。

第四章では、ポルフィリン色素を含む脂質二分子膜電極を用いて光-電流変換モデルを構築した。脂質二分子膜中での光電流測定から、天然に見られる Mg

や Zn を中心金属に持つものが、光電流変換能が高いことが確認できた。この方法は、簡単に電極を作成でき、生体類似の膜環境でのポルフィリンの CV 応答および光電流応答が観測できるため、様々なポルフィリンの膜中でのエネルギー準位を求めることができた。

第五章では、光合成で高効率に光エネルギー収穫および伝達機能をもつタンパク質-色素複合体の脂質二分子膜中への組織化および、その複合体の動的な構造変化とシンクロナイズした電子伝達との相関について電極基板上での光電流応答から明らかにすることを旨とした。光収穫系タンパク質 (*R. rubrum* LH- α , - β) を用いて BChl a および Zn 置換したクロロフィル色素 (ZnBChl a) の組織化を行った。脂質二分子膜に LH 複合体を導入することにより、室温でも安定な LH 複合体を再現できた。LH 複合体の脂質二分子膜中に導入は、膜の構造変化と密接な関係があった。Zn-BChl a は LH- α 単独系においても LH 複合体類似の複合体を形成することが認められた。さらにそれらを電極基板上に組織化しても LH 複合体はその形態を保っており、光電変換能を示した。その光電変換能は色素、LH 複合体の構造ならびにそれと連動した脂質二分子膜の構造変化に大きく依存することが認められた。

第 6 章では、*R. sphaeroides* LH1 β をモデル化した、末端にチオール基をもつタンパク質とポルフィリン色素複合体を距離と配向を規制して電極上に組織化することを目的とした。ZnMPMME およびそのダイマー誘導体に関しては *Rb. sphaeroides* の LH β モデルタンパク質による配向規制された組織化が認められた。それぞれの複合体は金電極上に単分子膜を形成することができ、色素の距離と配向を規制したタンパク質-色素複合体の自己組織化単分子膜電極ができ、光電流応答を示した。

以上のことから光合成膜における効率のよい光収穫系、光励起ならびに電子伝達のメカニズムを解明するだけでなく、様々な機能性電極を組織化することができた。これらの知見により、生体材料を用いて優れた機能をもつ超微細のデバイスの開発が可能になる。この光合成の機能を持つ光合成材料を用いて、生体類似のエネルギー変換膜を構築することによって、諸種の光合成機能をもつナノレベルの超微細材料の開発が期待できるであろう。特に、近年のバイオサイエンスの急展開で、さまざまな生物のゲノムが明らかにされ、生物と自然の考え方が急速に変化しつつある。生体はタンパク質や核酸などの物質から成り立っており、すでに遺伝子操作や化学的手法でこれらの物質の加工技術もできつつある。

さらに今後、LH1 の X 線結晶構造解析、超高速な蛍光寿命測定や理論的な解析などが分かってくるであろう。本研究の組織化法は脂質二分子膜、LH タンパク質、色素などの光合成材料を様々な組み合わせることができるため、ナノレベル(分子単位)での光合成の効率的なエネルギー変換の解明のみならず、超高速な光エネルギー移動を使った新しい分子素子への発展が期待される。LH 複合体は光合成の初期過程で効率よく太陽の光エネルギーを集めて反応中心へ移動させている。反応中心の配向を制御するタンパク質である PufX などの存在が確認されてきて、反応中心などを第五章で述べた光収穫系複合体膜へ生体と同様に再構成できる可能性があるため、効率よく集めた光エネルギーから電子エネルギーを効率よく取り出すことができる。さらに、第二章で述べたキノンプールのモデルと組み合わせることにより、ポルフィリン・キノンをを用いた光合成膜をモデル化した太陽電池としての活用も期待できる。

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 教 授 南 後 守 (名古屋工業大学工学部)

学 位 論 文 題 名

光合成膜系ポルフィリン・キノン誘導体の 組織化と電子伝達

本研究は、光合成膜中で行われている効率の良いエネルギー移動および電子伝達システムの構築を目的として、光合成膜系のポルフィリン・キノンを脂質二分子膜および光収穫系タンパク質を用いて、距離と配向、酸化還元電位を制御して電極上に組織化することにより、その効率の良い電子伝達をモデル的に検討したものである。

第一章では、光合成膜などの生体エネルギー変換膜における、エネルギー変換の重要性と問題点を提起した。光合成膜の効率のよい電子伝達が、弱い分子間の相互作用による自己組織化構造により、その機能が発現しているかについて現在解明されている部分を解説し、本研究の目的を述べた。

第二章では、光合成膜でのキノンプールのモデル化を行うため、脂質二分子膜環境におけるキノン誘導体の電子伝達を検討した。アルキルスペーサーを介してリン脂質と結合したナフトキノンおよびアントラキノン誘導体を合成し、脂質二分子膜環境下でのキノン誘導体の酸化還元挙動を、脂質二分子膜被覆電極を用いて、サイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry, CV) で検討した。脂質二分子膜中でのキノン誘導体の電子伝達は電子とプロトンのホッピングを含んだキノン誘導体の拡散に律速されると示唆された。

第三章では、キノン単分子膜を組織化することにより、キノン-電極間の距離を制御し、キノン/ヒドロキノン酸化還元系と電極間の電子伝達速度を距離と水溶液 pH の関数として検討した。キノン誘導体として、長さの異なるアルキルスペーサーを介してジスルフィドと結合したナフトキノンおよびアントラキノン誘導体を合成した。二電子二プロトン反応を行うキノン自己組織化単分子膜においても、キノン-電極間の距離と電子伝達速度の対数に比例関係が成り立つことが分かった。キノン/ヒドロキノン反応の pH 依存性から、その反応スキームが異なることが示唆された。

第四章では、ポルフィリン色素を含む脂質二分子膜電極を用いて光-電流変換モデルを構築した。脂質二分子膜中での光電流測定から、天然に見られる Mg や Zn を中心金属に持つものが、光電流変換能が高いことが確認できた。生体類似の脂質膜環境でのポルフィリンの CV 応答および光電流応答から、様々なポルフィリンの膜中でのエネルギー準位を求めることができた。

第五章では、光合成で高効率に光エネルギー収穫および伝達機能をもつタンパク質-色素複合体(LH 複合体)の脂質二分子膜中への組織化を行った。その複合体形成と電子伝達との相関について電極基板上での光電流応答から明らかにした。光収穫系タンパク質(*R. rubrum* LH- α , - β)を用いて Zn 置換したクロロフィル色素(ZnBChla)の組織化を行った。LH 複合体を脂質二分子膜に導入することにより、安定な LH 複合体を再現できた。さらに LH 複合体・脂質二分子膜系修飾電極は、LH 複合体光吸収に基づく光電変換能を示した。その光電変換能は色素、LH タンパク質および脂質二分子膜の構造に大きく依存することが認められた。

第六章では、*R. sphaeroides* LH1 β をモデルとした、末端にチオール基をもつタンパク質とポルフィリン色素との複合体を電極上に組織化した。複合体ではタンパク質とポルフィリン色素間の軸配位と水素結合を使って、距離と配向を規制した。電極上に組織化した。Zn メソポルフィリン(ZnMP)およびそのダイマー誘導体は *Rb. sphaeroides* の LH β モデルタンパク質による配向規制された組織化が認められた。その規制されたタンパク質-ZnMP の複合体は金電極上に単分子膜を形成することができ、この単分子膜被覆電極は光電流応答を示した。

第七章では本研究で得られた結果を総括し、結論を述べている。

以上のことから光合成膜における効率のよい光収穫系、光励起ならびに電子伝達など、様々な機能電極を組織化することができた。これらの知見により、生体モデル化合物を用いて優れた機能をもつ超微細のデバイスが可能になる。

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およびキノン化合物を人工的に再構成して、その効率良い電子伝達機構に関して新知見を得たものであり、生体関連工学への寄与が大なるものがある。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。