生体がつくる高分子金属錯体 ナノ構造体と人工構造物

上山 憲一

高分子金属錯体は錯体化学としての基礎をもちながら、有機合成高分子と同様、有用な機能をもつ材料の創製を目的に研究されてきた。目に見える材料として、裁断し、それらを組立てて利用してきた長い歴史をもつ。今また、この領域は、精密な分子設計によるボトムアップ方式でナノ構造体を合成し、高度な機能をもつ材料を創製するというナノサイエンス・ナノテクノロジーをキーワードとしてクローズアップされている。

筆者が体験してきた金属酵素の活性部位やバイオミネラルの金属中心の研究を通して感じることは、生体がつくるメゾスコピックなサイズの集合体とその特異な機能の関係の謎はますます深まるばかりで、そのモデル錯体の合成も限界ということに残してきた経緯がある。たとえば、酸化還元金属酵素の背後に存在する複数の鉄硫黄クラスターが多電子の受給で起こる酸化還元反応を支えていることは明らかであるが、そのクラスターが複数個離れて並ぶ構造の意味はわからない。金属タンパク質と同様にその集合体の外側にすべてのカチオンを配置させるクラスター集合体は、クラスター間を共有結合でつないでも電荷が2-であるために11個程度のクラスター集合体までは合成できる。しかし、それぞれのクラスターは等価で若干触媒効率が上がるのみで、別段特徴ある酸化還元挙動は見せない。はじめは単純な配位子で合成し、触媒反応に対する機能が少し出れば次にペプチド配位子でというように複雑化で機能を追求することで多電子の反応をつかさどる真実に近づいていると考えていた。またその間に、電子伝達の理論や電子伝達作用をもつ金属タンパク質の結晶構造が明らかにされ、中間のナノサイズの部分が明確にイメージされるようになってきた。しかしながら今度は、分子構造は見えているのに金属イオンを取り巻くタンパク質という高分子配位子の動きと機能はますます複雑なものとして未知の課題となっている。

次の体験は、金属タンパク質の金属イオンには結合原子が強く結合しているが、その主要な原因は配位原子への水素結合であることがわかってきた。しかし、肝心の金属タンパク質の錯形成定数の基準が明確でないままであり、金属イオンが部分的に脱離することをスペクトルを通して間接的に見るだけである。生体起源のバイオミネラルという有機無機複合体ではこの強い結合を実感できる。たとえば真珠では高分子配位子と炭酸カルシウム結晶との間の強い結合を目にすることができる。モデルとして、結晶表面上で配位子であるカルボキシラートに水素結合をつくれるポリカルボン酸を分子設計して、10 nm 前後の炭酸カルシウム結晶に強固に結合した有機無機複合体は合成できている。しかし、真珠の均一な厚さのブリックは合成できない。そこで、今度は真珠自体のブリックの詳細な構造を電顕で調べると、1 μm ほどのブリックは10 nm 前後の不揃いの有機無機複合体が詰まったものとわかった。美しい光を反射するブリックの創製はそのさらに上の階層の構造体をつくる貝の分化の現象によるもので、現段階のナノサイエンスには見えない領域である。

筆者の体験した2個のナノ構造体の事例は、他の事例で高分子の多くの研究者が経験していることと共通したものとする。10 nm~1 μm のサイズの集合体が示す未知の課題も、今の科学研究の進み方を考えると、若い世代の研究者が意外に早く理解できる時代がくるのではないかと予想される。もちろん、そのときは分子設計だけで多電子反応を触媒的に行う逆反応を抑えた傾斜付きの電子伝達集合体や、均一で大きなブリックをボトムアップ方式で創製できているのではないかと思う。

UEYAMA, Norikazu 大阪大学大学院理学研究科 (560-0043 豊中市待兼山1-1)・教授、理学博士。大阪大学大学院理学研究科博士課程修了。専門は高分子錯体。

Biological and Artificial Nanostructured Macromolecular Metal Complexes