シラコイド膜をモデルとした光電子輸送膜*

相 澤 益 男**

はじめに

電子輸送膜研究のターゲットの一つは、光エネルギーを利用した高効率のアップヒル (uphill) 電子輸送膜を実現することであろう。このような光ポンプが可視光で可能となれば、太陽エネルギーの有効利用が一段と進展し、さらに周辺分野への波及効果も大きい。既に数多くの研究者が創意工夫をこらして、このターゲットに近づこうとしている。しばしば指摘されているように、光合成器官クロロプラスト内のシラコイド膜 (thylakoid) は光電子輸送膜の格好のモデルであり、このような特殊機能膜の設計にきわめて示唆的である。ここでは、シラコイド膜の構造と機能に着目しながら、電子輸送膜設計の基本構想を述べることにしたい。

1. シラコイド膜における光電子輸送

シラコイド膜の電子輸送のモデルを Fig. 1 に示す。反応中心クロロフィル (P680 および P700) はシラコイド膜表面に局在し、P680 は酸化末端に、一方 P700 は還元末端にそれぞれ電子移動を速やかに行きやすい状態にあると考えられている。P680 は、アンテナクロロフィルによって集光された光によって励起され、クロロフィルカチオンラジカルと励起電子に効率良く荷電分離する。クロロフィルカチオンラジカルは酸化末端からの電子注入によって、クロロフィルを再生する。励起電子は、PS II と PS I の間に形成されている酸化還元電子伝達系を介して、光電荷分離した P700 のカチオンラジカルに注入される。P700 における励起電子は、還元末端に移動し、エネルギー貯蔵体 NADPH に蓄積される。

シラコイド膜における電子輸送系では、電子の逆流が極力抑制され、一方向の電子輸送が達成されている。注目すべき点は、P680 および P700 における高効率電荷分離、および P680/P700 間の円滑な電子輸送である。

P680/P700 間の電子輸送は、酸化還元物質 (電子伝達物質) のカスケード状連鎖によって達成されている。

以上のような電子輸送が、何故シラコイド膜において効率的に行われるのか、そのカラクリが長い間の関心事となっていることはいうまでもない。たとえば反応中心を形成するクロロフィル a (Chl a) と *p*-ベンゾキノン (BQ) の極性溶媒中における光電子移動では、Chl a の S₁ から基底状態への失活は 1ps 以下の速さで起こっていることが示されている。すなわちピコ秒 ps 分光によっても、Chl a-BQ 系の電荷分離が認められていない。通常溶液において光電荷分離を効率的に行うことはきわめて困難であるとされている。しかしミセル溶液中においては、光電荷分離が認められる例が報告されるようになった。光電子移動系の分子の自由な運動がある程度制限された方が、電子移動状態の速い失活を防いでいると考えられる。これらのことから、シラコイド膜中の反応中心クロロフィルが運動状態を束縛されていることが、光電子移動の超高速失活を抑制し、光電荷分離を効率的に行うことに重要な関連性があると指摘されている。

クロロフィル-水複合体の重要性が生体外では示されているが、生体内においてはクロロフィル-タンパク質複合体の寄与が重要と思われる。またシラコイド膜中のリン脂質は液晶状態であり、クロロフィル-タンパク質複合体の配向性および運動状態を規制するとともに、炭化水素鎖部位はクロロフィル分子間およびその他の分子間の電位障壁にもなっていることが示唆される。これらすべての複合効果が、光電子移動、電荷分離に効率的に作用しているのであろう。

光合成システムについては未だ不明の点が多い。しかし以上のような知見は光電子輸送人工膜の分子設計にきわめて重要であり、研究指針ともなる。

2. 光電子輸送膜の設計

シラコイド膜をモデルとして、光電子輸送膜を構築するにあたり、まず 1 段階の光励起プロセスによって電子輸送する場合を考えると、ただしエネルギー準位の低いドナー (D) から高いアクセプター (A) に、

* 本論文は、昭和56年5月15日、日本膜学会第3回年会で行われたシンポジウムを基としたものである。

** Masuo Aizawa: 筑波大学物質工學系 (〒305 茨城県新治郡桜村)

Fig. 1 シラコイド膜における光電荷分離および電子移動のモデルスキーム

Fig. 2 光電子輸送膜設計の基本的な考え方

電子が押し上げられながら、一方向に輸送される膜のみを対象とする。膜を介してDとAが溶液中あるいは膜表面に存在するとき、光励起分子（P）の位置によって、Fig. 2 に示すような光電子輸送が可能である。

第1は、光励起分子が膜相内にある場合である。励起

電子のAへの移動、およびDから荷電分離後のP⁺への電子注入が、すみやかに行われるような設計が必要である。励起電子が基底状態に失活したり、Dに逆流することを防がなければならない。さらにDとAは完全に隔離され、AからDへの電子逆流を抑制しておく必要がある

ことはいうまでもない。

第2は、膜表面にPが結合され、膜内の電子輸送は光励起分子以外の物質によって行われる場合である。膜相内の電子輸送は、

- ①酸化還元系をカスケード的に組合せた電子伝達系
- ②金属などの電子伝導体
- ③無機あるいは有機半導体
- ④トンネル効果を示す系

などによって行われる。電子の逆流防止については、第1の場合と同様な方策が必要である。

以上の諸点に留意して電子輸送膜は設計されるが、これまでの知見をもとに具体的問題点を次に示す。

2・1 電子移動

どのような光電子輸送膜においても、励起状態のP(すなわち I^*)からA、あるいはDから P^* への電子移動が重要となる。 $I^* \rightarrow A$ あるいは $D \rightarrow P^*$ への電子移動速度は、 ΔG と相関性があることがMarcusらによって示唆されている¹⁾。すなわち I^* およびAについて、エネルギー準位の異なる物質を対象に、それぞれの電子移動速度を測定した結果、電子移動速度が極大となる $-\Delta G$ が存在することが示されている。このことは P^* とAとエネルギー差が至適な値のとき、電子移動速度がもっとも大きく、エネルギー差が大きくなるとむしろ電子移動速度が減少することを意味している。したがって P^*/D , D/A のエネルギーがFig. 2に示すような相対関係にあれば、 I^* からDへの電子移動が速やかに起こり、Aへの電子逆流は遅いことが期待される。ただしMarcusの理論は、分子運動の束縛された系について成立すると考えられている。

シラコイド膜中の反応中心クロロフィルがタンパク質およびリン脂質によって固定され、電子伝達系がカスケード状になっていることも、Marcusの理論の示唆することと関連していると思われるが詳細は明らかではない。

2・2 電荷分離

光励起状態から速やかに電子移動が行われると、電荷分離状態が形成される。この電荷分離を効率的に実現することが大きな課題とされている。電子移動後の $P^+ \cdot A^-$ が、基底状態($P+A$)に失活することを防ぎ、電荷分離させ($P^+ + A^-$)、それぞれが後続反応で利用できる状態にしなければならない。

高効率電荷分離を達成するために種々の試みが行われている。第1の試みは、電子移動する一対の物質(たとえばPとA)の間に電位障壁を形成することである。たとえば、PとAの間に炭化水素を介在させて固定化する

Fig. 3 光励起における電荷分離プロセスと失活プロセス

試みがある。このような分子設計によって、拡散による衝突を妨げるとともに電位障壁をつくることもできる。その概念図をFig. 3に示す。炭化水素などによる電位障壁が厚さ d で存在し、この電位障壁を挟んで光励起分子PとアクセプターAが固定化されている。Pが光励起され P^* となるが、 P^* の電子は電位障壁を越すかあるいはトンネリングによってAまで移動する。その結果、 P^* と A^- に電荷分離する。ところで A^- から P^+ への逆電子移動を行う場合には、電位障壁が大きくなり、容易に進まない。しかし電位障壁(ϕ)があまり大きいと、 P^* からAへの電子移動における損失が大きくなるので、適当な値が存在すると考えられている。一例として、 $\phi = 0.7 \text{ eV}$, $d = 30 \text{ \AA}$ が適当な電位障壁であることが算出され、報告されている²⁾。さらに電位障壁を形成する分子に、二重結合などの π 電子系が含まれていると、電子のトンネリングが容易となることが示された。実験系としては、励起クロロフィルからの電子移動の電位障壁として、飽和炭化水素とポリイソプレン鎖を用いた場合が構成された。その結果、飽和炭化水素を電位障壁とすれば、クロロフィルの一重項励起状態からの電子移動が認められるだけであるが、ポリイソプレンのように不飽和結合を含む電位障壁では、三重項からの電子移動が行われることが明らかとなった³⁾。

一方著者らはn型 SnO_2 表面に、クロロフィル(クロロフィルのポルフィリン部位)と炭化水素を任意の量比で結合する方法を考案した。それぞれの分子をカルボン酸多核金属錯体の形で、 SnO_2 表面に結合する方法である。この電極について適当な電子ドナー水溶液中で可視光照射を行なうと、Fig. 5に示すような光電流を発生する。 SnO_2 表面のクロロフィル/炭化水素のモル比が適当な条件で、量子効率がもっとも大きくなることが示

Fig. 4 電位障壁の概念図. P^* の励起電子は電位障壁をトンネリングしてAに移動するが、逆移動は起こりにくい。

された⁴⁾。これらの実験事実は、励起電子の失活を防ぎ、電荷分離を促進するうえで、炭化水素が効果的に機能していることを裏付けている。

第2の試みは、電荷分離に適した複合体あるいは分子配列を形成することである。クロロフィル (Chl) は生体外において $(\text{Chl } a-2\text{H}_2\text{O})_2$ の複合体の状態で、高効率の電荷分離を達成するとされている。2分子のポルフィリン間に水分子が配位した構造であり、生体内においては水分子よりもタンパクが介在していると考えられている。クロロフィル-水複合体を金属表面に結合し、金属相から溶液相の電子アクセプターへの光電子移動が効率良く行われている。クロロフィルに液晶(ネマチック相)を共存させ、 $(\text{Chl } a-2\text{H}_2\text{O})_2$ 複合体を安定化させる試みが行われ、上記と同様に効率的な光電子移動が実現された⁵⁾。これらの系においては、高効率の電荷分離が達成されたものと考えられる。

最近ポルフィリン (オクタエチルポルフィリン, P) とベンゾキノン (BQ) をメチレン鎖で結合した P_nQ ($n=2, 4, 6$) について、分子内光電子移動と電荷分離がピコ秒分光で検討された。その結果、光電子移動状態は速やかに起こり (数 ps 以内)、電荷分離状態は数百 ps ~ 1 ns の寿命があることが明らかとなった⁶⁾。P および Q の自由な速い運動を制限することが、電荷分離状態の速い失活を防いでいると思われる。類似の効果は、P および Q をミセルなどの表面に固定することによっても認められる。

イオン性ミセル中に可溶化したピレンおよびシメチル

Fig. 5 SnO_2 面の表面修飾法のスキームおよび、クロロフィリン結合 SnO_2 電極のポテンシャルプロファイル

アニリンの系では、光電子移動によって生成したピレンアニオンはミセル内に、ジメチルアニオンカチオンは静電相互作用のためミセル外に放出され、再結合による失活がさまたげられることが示された⁷⁾。これらは光電子移動を行なう物質を固定化する担体の特性に影響される興味ある事実である。

3. 光電子輸送膜の担体

以上のような設計構想で光電子輸送膜をつくらうとするとき、膜担体の選定は重要な課題となる。主な膜担体についてそれぞれの特質を述べておきたい。

第1は、生体膜と同程度の薄膜を形成する担体であり、リン脂質がもっとも汎用されている。細孔に保持して微小面積の平面膜を形成するか、リポソームの形態で用いることが多い。リポソームの外表面および内面に、ドナー(D)およびアクセプター(A)を局在させた系で、電子移動を行わせた例が数多く報告されているが、最近DおよびAの局在サイトと電子移動速度の相関性が詳細に検討された。リポソームを担体として、さらに高度なDおよびAの分子配列の設計が今後すすむものと期待される。

第2は、高分子膜などで、膜厚が大きくなるとともに膜面積も自由に選択できる。高分子膜を利用する場合には、数種類の異なった形態がある。すなわち、多孔質高分子膜、半導性高分子膜、電子伝導物質（あるいは光励起分子）包括高分子膜などがその例である。多孔質高分子膜については、細孔部を化学修飾したり、リン脂質薄膜を形成するなどの利用形態が考えられる。半導性高分子膜の高分子の機能を積極的に利用するもので、膜相の電子輸送は高分子自体に行わせ、膜表面にDおよびAを局在させるなどの構成が考えられる。電子伝導物質包括高分子膜は、膜相内に酸に還元系をカスケード的に形成して電子輸送しようとするものである。最近、Murrayらの報告した電極表面を酸化還元電位の異なった物質を包括した高分子二重膜で被覆した系はきわめて示唆的の

ある⁸⁾。これらの詳細については原報を参照されたい。

第3は、半導体膜の利用である。半導体/溶液界面においては、電荷分離がきわめて効率良く行われる。半導性高分子と同様に、もっと積極的に利用されてよい膜担体であろう。

目的に応じて膜担体の選定規準も変わるので、画一的に上記膜担体の優劣をつけることは難しい。しかし応用面に力点を置くと、第2および第3の膜担体に期待を寄せることになる。先きに述べた電子輸送膜の設計構想と、それを具現化する膜構成材料の選定との間を行ったり来たりしていることが、人工光合成膜へのアプローチと考えられる。

文 献

- 1) P. Siders, A. Marcus: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 748 (1981)
- 2) H. Kuhn: *J. Photochem.*, **10**, 11 (1979)
- 3) A. F. Jonzen, J. R. Bolton: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6342 (1979)
- 4) 相澤益男, 篠原寛明, 渡辺滋: 電気化学協会, 1981年・秋季大会講演要資集 p.139 (1981)
- 5) M. Aizawa, M. Hirano, S. Suzuki: *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **6**, 143 (1981)
- 6) S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, M. Migita, T. Okada, N. Mataga: *Tetrahedron Lett.*, **22**, 2099 (1981)
- 7) S. S. Atik, J. K. Thomas: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3550 (1981)
- 8) H. D. Abruna, P. Denisevich, M. Umana, T. J. Meyer, R. W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 1 (1981)

日本膜学会協賛

World Filtration Congress III (その4)

第三回世界河過会議が1982年9月13日—17日、米国のDowningtown, PA. において日本膜学会の協賛で開催されるが、この国際会議にはオーストラリア、ベルギー、英国、フランス、ハンガリー、イタリア、イスラエル、日本、オランダ、ポーランド、サウジアラビア、南アフリカ、スウェーデン、トルコ、米国、西独から115報の論文が発表される。その内訳は次の通りである。

Air Filtration	21
Electrostatic Air Cleaning	7
Filter Media	5

Filtration Measurements	5
General Papers	11
Liquid Filtration	11
Liquid Separation	8
Medical Separation	7
Membrane Separation & Techniques	17
Separation Techniques Other Than Filtration	7
Washing	2
Water Filtration	13
(LA: mn)	