光捕集機能体の構築

小夫家芳明*

Construction of Light-Harvesting Materials

Yoshiaki Kobuke*

ImidazolyporphyrinatoZn gave a complementary coordination dimer of extraordinary stability. It exhibited excellent properties as a mimic of the structure and the function of the special pair of the reaction center in photosynthetic bacteria. Coupling of imidazolyporphyrinatoZn at the *meso* position afforded an array of a few hundreds nanometer to a micrometer scale. The linear array could be regarded as a unit of energy/electron transfer since no fluorescence quenching was observed by the array formation. When imidazolyporphyrinatoZn's were linked by a *meta*-phenylene grouping, macrocyclic porphyrin rings composed of 10 and 12 porphyrin units were obtained to represent the light harvesting complex B 850 of photosynthetic bacteria. The linear array was attached on gold surface by thiolate extended from porphyrin. The assembled porphyrins have demonstrated significant improvement of the efficiency of photocurrent generation.

Key words: special pair, light harvesting antenna, supramolecule, artificial photosynthesis, complementary coordination

はじめに

地球に降り注ぐ太陽エネルギーは光合成を担う植物、藻類、バクテリアによって化学エネルギーとして固定される。従属栄養生物である人類はこれに依存している。数十億年かけて堆積した石油を採り尽くす勢いで、地球への入力エネルギー以上のエネルギーを消費し続けている現代社会の構造を変え、持続可能とするために自然の光エネルギー変換の仕組みを学び、優れたシステムを構築することは科学的に大きな意義がある。

タンパク質は生物の機能を根本から支えている働き手であるが、可視光の受け取り手にはなれず、光合成においては色素(クロロフィル)を空間に配置するマトリックスの役目を担っている。最も単純化した科学的命題として、「タンパク質を使わないでクロロフィルを空間配置するだけで光合成のような仕組みを作りあげる」ことに取り組んだ。

クロロフィルは大環状構造の中に π 電子を非局在化させ、可視光を受容できる HOMO-LUMO ギャップを提供することができる。このアンテナ組織体で受け取った光エネルギーを用いて光励起されたクロロフィルの電

子は LUMO から電子受容体に移り、カチオンラジカルとなり、いずれ外部電子供給体から電子を受け取って元に戻る。電子を貰った受容体は外に向けて還元反応を行うことができる。この仕組みをうまく回しているのが光合成アンテナ・反応中心複合体であり、単純に見えて実は大変に巧妙なシステムを造っていて、その模倣は簡単ではない。

まず天然の光合成システムを観察することから始め、自然がなぜその核心構造を用いているか、どのようにして構造を構築しているかの原理を探る。核心となる構造体を単純化した人工体の形に設計・合成し、さらにその機能を探る。優れた機能は天然由来のものに限定されることなく、種々の展開が可能であり、まさにナノテクノロジーの醍醐味であると言える。

1. 光合成を構成するシステム

光合成反応は大きく植物型とバクテリア型に分類される。前者はいわゆる光エネルギーを使って水と炭酸ガスからデンプンを作り、水を酸化して廃棄物として酸素を出す反応であり、一般には光合成とは植物光合成を意味している感が強いが、進化が進んで原理原則が見え難くなっている嫌いがあり、基礎科学的にはバクテリアの光合成の中に、より透明な構成原理を見ることが出来る。

図 1 に X 線結晶構造解析に基づく紅色光合成細菌の膜中での配置図を示した¹⁻⁴⁾。反応中心は左下の大きな環

* 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科
()

* Graduate School of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology ()

構造で表されるアンテナ錯体 LH1 が提供するポア (67 Å) の中にすっぽりと収まり、その外側に同じく環構造の幾つかのアンテナ錯体 LH2 が配置されている。LH1 はバクテリオクロフィル (BChl) 二量体が 16 個、従って、32 個の BChl がバレル構造をとって膜面に垂直に配列した巨大リング構造を形成している。LH2 はこれと同様に 8-9 個の BChl 二量体が膜面に垂直に配列した B850 の他に、BChl が同数膜面に平行にリング状に並んでいる B800 がある。入力光は主として多数存在する LH2 で捕捉され、励起エネルギーはカスケードに従って B800 から B850 に、B850 の成分 BChl 間を伝わり、近接 B850 を次々伝わって LH1 に達し、最後に反応中心錯体のスペシャルペア (SP) 部分伝達にされる。エネルギー移動の中心的役割を担っている B850、LH1 の BChl 色素はすべてタンパク質のヒスチジン側鎖のイミダゾールによって配位固定されている。

Fig. 1 Energy input and transfer in photosynthetic bacteria. Reprinted with permission from ref (4). Copyright (1997) American Chemical Society.

反応中心ではスペシャルペアの励起電子はフェオフィチンに、次いでキノンへと移り、還元されたキノンはプロトンを受け取って反応中心錯体から外へ出て、電子伝達系に入り、膜を介したプロトン輸送と共役することにより化学エネルギーとして固定される⁵⁾。

2. 電荷分離中心機能体

紅色光合成細菌の反応中心の X 線結晶構造解析は膜タンパクとして初めて成功した例だが、図 2 左は膜上面から反応中心を見下ろしたものである¹⁾。中心部分に BChl が二枚中心位置をずらし、互いの π 電子面を平行に配置しているスペシャルペアがある。この構造は膜貫通ヘリックス側鎖のイミダゾリル (Im) 基が中心の Mg に配位することによって形成されている。

SP はアンテナから光を受容し、電子の流れに変換するキーステーションである。反応中心はバクテリオクロフィル・フェオフィチン・キノンの電子伝達鎖を有する各サブユニットが合体して SP 部分で二量体を形成し

Fig. 2 Special pair and its model construction. Reprinted from ref 1b with permission. Copyright 1989 John Wiley & Sons, Inc.

ているが、この合体部分に効率的な電荷分離を行う仕組みがある。ここで、序論に述べた「核心構造体の単純化原理」に従い、マトリックス(タンパク質)なしの構造構築を考える。図中に加えた対称軸の回りに反旋的に Im-BChl を回転させると、一方の BChl に配位していた Im は他方の BChl の近くに来るので、BChl に Im を結合させれば、相補的な配位結合で互いを安定化できると考えた。

そこで BChl の代わりにポルフィリンを用い、メソ位にイミダゾリル基を導入した $1H_2$ を合成し、Mg の代わりに Zn を用いると (Mg は一重項エネルギー保持の観点からは魅力的であるが、ポルフィリンへの導入が困難で、外れやすく不安定なので使えない)、大きな平衡定数と 5 配位特性のために相補的二量体 $(1Zn)_2$ を 100 % 生成した⁶⁾。スペクトル的には NMR ではポルフィリンの大きな環電流のために配位した Im プロトンは 5 ppm もの大きな高磁場シフトが見られるが、最も簡便には吸収スペクトルでポルフィリンに特徴的な 400 nm 辺りの Soret 帯(一般に 10^5 以上の吸光係数を有する)が、励起子相互作用⁷⁾によって 2 本に分裂する(図 3)のを相補的配位の指標に用いることができる。通常の *N*-メチルイミダゾールの Zn ポルフィリンに対する平衡定数は 10^4 M^{-1} オーダーであるのに対し、この場合相補的配位とポルフィリン間の π 電子相互作用のため $(1Zn)_2$ の平衡定数は 10^{10} M^{-1} に達する。

このようにして SP 構造を提供できる安定な二量体入手した。その機能特性を評価するため、優れた電子受容体であるピロメリットイミドとの距離をいくつか変えて取り付けた 3 種類の化合物 $2Zn$, $3Zn$ と $4Zn$ を合成した(表 1)。これらはいずれも溶液中では相補的二量体 $(2Zn)_2$, $(3Zn)_2$, $(4Zn)_2$ を形成している。同じ化合物の単量体を得るため過剰量(200 等量)の *N*-メチルイミダゾールを添加し比較とした。まず蛍光強度を測定すると、励起電子が受容体に移動して蛍光が消光されるので、蛍光消光の度合いで電子移動の効率を見積もること

Fig. 3 Split of Soret band by dimer formation.

ができる。単量体、二量体ともに蛍光は大きく消光されているが、いずれの化合物においても消光度は二量体のほうが大きい(表1)。次に蛍光寿命を測定すると、二量体の寿命はいずれも単量体の寿命より短く、より速やかな電子移動を示している。

蛍光消光を電子移動で説明したが、過渡的に生じるポルフィリンの光励起種 S_1 の減衰速度とイミドアニオンラジカルの吸収の生成速度および蛍光寿命が一致し、ここから電荷分離速度(CS)を求め、またアニオンラジカルの減衰から電荷再結合速度(CR)を評価した(表1)。

いずれの系においても単量体ではCSよりCRの速度のほうが大きい。光励起によって電子を受容体に移したにも拘わらず、それよりも速やかに元の状態に戻ってしまうことを意味し、電荷分離の効率が悪い。これが二量体ではいずれの系も逆転している。すなわち二量体形成はCSを加速し、CRを減速しているため、電荷分離状態を効率よく生成できることを示している。

Table 1 Comparison of dimer and monomer for charge separation and recombination rates.

X- Substituent	2Zn 3Zn 4Zn	(2Zn) ₂ (3Zn) ₂ (4Zn) ₂
2	Quenching: 99.1 % $\tau < 100$ ps CS: 11 ps CR: 2 ps	Quenching: 99.5 % $\tau < 100$ ps CS: 2 ps CR: 12 ps
3	Quenching: 95.2 % $\tau < 100$ ps CS: 100 ps CR: 10 ps	Quenching: 98.3 % $\tau < 100$ ps CS: 24 ps CR: 48 ps
4	Quenching: 70.3 % $\tau : 890$ ps CS: 1000 ps CR: 100 ps	Quenching: 94.6 % $\tau < 100$ ps CS: 60 ps CR: 2670 ps

単量体と二量体ではQ帯と蛍光波長はほとんど変わらないので HOMO-LUMO 間隔は同じとしてよい。二量体の酸化電位は単量体に比べむしろ高く、二量体が電子を出しやすくなっている訳ではない。しかし電子酸化を受けるとカチオンラジカルが両方のポルフィリンの間に非局在化していることがCV測定からわかる。またその電位の溶媒依存性を見ると、二量体は単量体の約半分で、電荷が2枚のポルフィリン全体に広がっていることを示している。これは Marcus 理論⁸⁾による溶媒の再配向エネルギーが単量体に比べ二量体では小さくなっていることを意味している。図4に Marcus プロットを示したが、二量体では再配向エネルギーの減少により双曲線が左方にシフトし、CSは加速、CRは減速という結果を説明できる。

Fig. 4 Rate analysis by Marcus theory.

このようにタンパク質を取り除いた単純なモデル系で、SP形成が光合成反応において果たしている中心的な役割は電荷分離の効率化であるとの示唆が得られた。このような配置を人工光合成系に使うと、効率的な光電荷分離が達成されることを示している。

3. 環状光捕集機能体

1995年に相次いで発表された上述の紅色光合成細菌のアンテナ錯体、なかでもB850, LH1の構造の美しさには目を見張るものがある^{2,3)}。その詳細な構造を観察するとさらに興味深い事実が明らかになる。「膜を貫通するラセン状ポリペプチド鎖から延びたイミダゾール側鎖がBChlに配位し、2枚のBChlをほぼ平行に保っている」これはまさにスペシャルペアの構築原理である！違うのはスペシャルペアではこのユニットが1個だが、B850, LH1はこのユニット8-16個を環状に配置している点である。なぜこのような環構造か？について明確な回答は無いようであるが、すべてのユニットが同じ構造を有し、端がなく(従って中央もなく)、縮退していてエネルギー移動を効率よく達成する仕組みと思われる。

すでに相補的配位によって極めて強固な配位二量体を入手しているので、これを環構造に延ばすには2個連結すればよく、組織の進行する角度を120°にすれば6個のユニットが集まって、環状6量体は $2 \times 6 = 12$ 個の大環状アンテナポルフィリン錯体が生成すると考えた。

Fig. 5 Construction of macrocyclic antenna complex.

そこでイミダゾリルポルフィリンを *m*-フェニレンユニットで連結した5H₂(Gableポルフィリン)を合成した⁹⁾。フリーベース状態ですでに結合を介した励起子相互作用によってSoret帯は2本に分裂(分裂幅730 cm⁻¹)している。ここにZn(II)を導入すると相補的配位に基づく1300 cm⁻¹の分裂幅が加わって2000 cm⁻¹となり、組織体の生成を示した。しかしゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で組織体の大きさを解析すると(図6a), 複雑な様相を示した。

大きな分子サイズの組織体を伴い、とても望んだような大環状構造体はできていない！しかし予想した数千の分子量近く(12-3分)に鋭いピークがある。ところで120°の角度で組織化が進行するとリングができると書いたが、これは1つの可能性に過ぎず、例えば平面ジグザ

Fig. 6 GPC a) before and b) after reorganization.

グ構造を形成しても何ら構わず、これのみが進行するとオリゴマーになる。両者が入り交じって起こることも想定すると、複雑な混合物の生成は当然で、むしろこのような条件下でリングらしきものができていることのほうが不思議とも思われる。

Fig. 7 Organization into planar and macrocycles.

配位組織体の結合は強固であるが、 $\log K = 10$ の平衡定数は $\Delta G = -RT \ln K$ で計算すると56.9 kJ $\cdot$ mol⁻¹(25℃)に過ぎない。配位性溶媒中では容易に解離するので、一度作った結合を配位性溶媒を加えて開裂させ、その後組み直すことができる。一度結合を作ると組み替えは困難な化学結合法でない超分子組織化法の特徴である。大環状化合物の合成は多数の報告例があるが、その構築原理は明らかで、反応を大希釈条件下で行うのが大原則である。すでにZn(II)は入っているの、自動的に進行した組織を切って大希釈条件で組織を作り直せばよい。そこでメタノールを加えて組織を切り、過剰のクロロホルムを加え(μ M濃度)、ここから改めてメタノールを除くと組織が再生する。最終的には完全に乾固したサンプルをクロロホルム溶液とし、再びGPCに注入し

たクロマトグラムが図 6b である。結果は予想を遙かに上回りポリマー成分はほぼ完全に消失し、元々あった鋭いピーク成分 A と、付随していた少量の低分子量成分 B とが今度はほぼ等量生成した。ピーク A と B は容易に分取可能で単離できた。

上記の考察からこれらの組織体は予想の環状構造体と考えられるが、その構造評価には難航した。これは超分子組織体に本質的に付随する課題である。現代化学ではマスペクトル(マス)は分子量を決める決定的手段であるが、これが極めて限られた場合にしか使えないことに由来している。配位組織体は安定であるが、マスでは構成ユニット 5Zn のピークが主で、わずかな (5Zn)₂ のピークを与えるだけである。近年の化合物同定に果たすマスの役割は極めて大なるものがあり、これが無力となると途方に暮れるが他に手段を探さねばならない。六量体の予想分子量 7860 を正確に得る手段は正直他に求めようがないが、まず X 線小角散乱法を用いて Guinier プロット (図 8a) を行って粒子の慣性半径 15.6 Å が得られ、分子の形状を円筒として、外径 40.3 Å の値が得られた。この値は六量体について分子力場計算した値 41 Å とよく一致した。またこの環状分子は中空なので、より広角側の散乱強度をプロットすると分子サイズに対応した極小値が表れる (図 8b)。実測値は六量体の計算曲線と良く一致している。従ってピーク成分 A は環状六量体と帰属した。B について同様な検討を行った結果五量体を示唆した。

上記の結果、希釈条件下で配位結合を再構築すると、同一分子内で分子末端同士が相補的に配位することによって環状体が生成することを示している (図 7)。その際六量体は角度歪みがないので、最も生成しやすいと考えられるものの、角度歪みを分け合えば五量体の生成も決して不利ではなく、エントロピーの有利さからほぼ同量生成したと考えられる。角度歪みの点では七量体も生成してよさそうであるが、エントロピーが不利になる点

と組織形成が小分子から生長する過程で、五量体、六量体を生成した時点で環形成が終わり生成する機会がない。すなわち組織形成は熱力学的な安定性だけでなく、動的過程で制御されていると考えられる。

ナノテクノロジーが近年注目されるようになった背景には、原子間力顕微鏡 (AFM) や STM, SEM, TEM など分子、組織体を直接観測する方法論が長足の進歩を遂げたことにある。本組織体の AFM 観測図を図 9 に示したが、粒子状の構造体が観測されている。小さな均一な粒子の高さは一様な 1.4 nm を示し、ポルフィリン側鎖の長さを考慮すると単一分子に相当している。後章で述べる直線状組織体の場合の長さ数百 nm の鎖状編み目の像とは随分異なっている。基板に強固に結合した分子ではないので、この AFM は非接触モードで観測している。従って、横幅情報はチップの曲率半径 (約 10 nm) が加算され正確ではないが数 nm の大きさであり、小角散乱の評価結果と一致している。従って、この AFM 像からはバレル構造体のポルフィリン組織体が基板に垂直に立っているイメージで説明できる。

Fig. 9 AFM image of porphyrin macrocycles. Reprinted with permission from ref (9). Copyright (2003) American Chemical Society.

かくして環状構造体のイメージはまず確かと思われるが、有機合成一構造有機化学の立場からは忸怩たるものが残る。分子量情報源としてマスペクトルの他、動的光散乱 (蛍光性分子)、浸透圧 (分子量が巨大)、NMR の拡散定数 (対称性の異なる構造体が他に 2 種存在し、ピークが複雑) など括弧内の理由からこれらの情報が絶たれている状況では、やむを得ないようではあるが未だじっくり行かない。そこで以下の方法を考えた。近年閉環メタセシス反応が炭素-炭素結合形成に用いられ大いに成功を収めている。そこで配位組織体を眺めるとイミダゾールの相補的配位と直交する方向のメソ部位は配位により近接している。そこでメソ位置にアリ

Fig. 8 SAX analysis a) Guinier plot b) $q \ln I(q)$ plot.

ルエステル、アリルエーテル基を導入し Grubbs 触媒を作用させると、アリル基が遠く離れない限り配位組織体間で定量的にメタセシス反応が進行し、配位組織体が共有結合によって連結が可能である¹⁰⁾。

Fig. 10 Ring-closing metathesis to coordination pairs.

そこで大環状組織体を形成する出発 Gable ポルフィリンのメソ置換基をメタセシス可能なアリル基に置き換え、Zn(II)導入、再組織化、GPC によるピーク A, B 成分の分離を同様に行い、全く同様な組織化が進行することを確認した。生成物の TOF マススペクトルの分析結果はそれぞれ 7909.9 (六量体) と 6592.4 (五量体) を与え、ここに配位組織化構造を完全に同定した¹¹⁾。

Fig. 11 TOF mass spectra of macro-rings after metathesis. Reprinted with permission from ref (11). Copyright (2003) American Chemical Society.

この化学結合固定は配位組織体に新たな機能を生み出すことがわかった。相補的配位は極性溶媒中では切断されるので、このような溶媒中では使えない。図 12a に

配位組織体のクロロホルム、ピリジン中の吸収スペクトルを示したが、ピリジン中では配位結合が切断され単量体の鋭い Soret 吸収帯を示している。これに対しメタセシス後のスペクトルはピリジン中でも配位構造を保ちクロロホルム中と何ら変わらない(図 12b)。化合物の濃度は 10^{-6} M なので、 10^7 過剰量のピリジンでも相補的位置に固定されたイミダゾールの配位を妨害しないことを示している。従って配位組織化と結合生成を組み合わせることによって、いかなる溶媒中でも安定なより高次の構造体を構築できる可能性が開かれた。

大環状組織体の形成は光合成アンテナを目指したもので、その通りの機能を有しているかは重大な関心事である。色素類を無秩序に集積すると消光が起こって、光エネルギーを無駄に使うことが知られている。また光合成過程では一重項が対象なので、励起三重項が主となる組織形成(例えば遷移金属・重原子の使用)は避けてきた。その意味で励起一重項からの発光である蛍光強度を保っていることは重要である。環状組織体はこの点で優れたアンテナモデルである。B 850, LH 1 では環状体構成ユニット間での数百フェムト秒単位の高速エネルギー移動が観測されており、同様な分光特性を有していることは人工アンテナ組織体として重要である。そこで電子受容体であるベンゾキノン(BQ)を用いて消光実験を行った。BQ 添加量に対して消光度 (I_0/I) を Stern-Volmer プロットすると(図 13), 単量体の Zn テトラフェニルポルフィリン(ZnTPP)に比べ、7.2 倍強く消光されることがわかった。このことは大環状組織体 (5Zn)₆ の分子内では、励起エネルギーが速やかなエネルギー移動によって構成ユニット間に非局在化し、BQ がどの構成ユニット近くに来て電子移動(蛍光消光)することを示している。分子力場計算によると (5Zn)₆ は ZnTPP に比べ 7 倍の分子表面積を有しており、これを支持している。ユニット間の速度を蛍光偏光解消などの方法を用いて評価すると数百フェムト秒のエネルギー移動速度が得られており、天然のアンテナ錯体と同様な光物理特性を有していることが明らかになり、(5Zn)₅, (5Zn)₆ は光合成アンテナ錯体の優れた構造・機能モデルである。

Fig. 12 UV spectra of dimer in CHCl_3 and pyridine a) before b) after metathesis. Reprinted with permission from ref (10). Copyright 2003 Chemical Society of Japan.

Fig. 13 Stern-Volmer plots for macro-ring and ZnTPP.

4. 線状光捕集機能体

イミダゾリルポルフィリン Zn 錯体を 180° で繋ぐと、組織は互いに反対方向を向いて生長するので、組織はひたすら伸び続けると考えられる。そこでイミダゾリル置換基と反対側のメソ位置で互いに連結した 6H_2 を合成した。これに Zn(II) を導入し 6Zn を合成すると配位組織体 $(6\text{Zn})_n$ を与えた¹²⁾。

Fig. 14 Array from *meso-meso* coupled bisporphyrin.

$(6\text{Zn})_n$ を 50 万の排除限界を有するカラムを用い GPC 分析した結果、排除限界から溶出が始まり 11 万の分子量に分布極大を示した。分布極大で 160 個のポルフィリン分子が配位結合で連結し(鎖長 120 nm)、最大

で 800 個のポルフィリン(長さ 600 nm) が連結した組織体である。AFM でこの組織体を観測すると(図 15)、1.3 nm 程度の高さの鎖が編み目状に生長し、クロス点では高さが 2 倍となっていることから、1 本 1 本の線は単一分子像を示し、GPC の結果と一致している。

相補的配位組織体は大きな平衡定数を有しているが、メタノールを添加すると徐々に解離する。その

状況は吸収スペクトルで追跡することができる。すなわち配位組織化に伴う励起子相互作用により X 軸方向の成分は頭-尾の遷移モーメントなので長波長シフトし、組織の伸張とともに大きくなる。一方 Y, Z 方向の成分は頭-頭の相互作用により短波長シフトしているが、ポルフィリンの結合点で Y, Z の遷移モーメント成分が交互に直交しているので、組織の伸張によって変化しない。従って長波長シフトの大きさが組織体の伸びの指標となる。図 16 に示したように、メタノールの添加により等吸収点を通りながら変化しているが、30% 添加時点で分裂幅は 6H_2 のそれに等しくなり幅の減少はストップし、完全に構成単位 6Zn へ解離した。溶液組成により配位結合を制御でき、巨大高分子からモノマーまで長さを操ることができる。

このことを利用すると、末端を任意の官能基で修飾、あるいは任意の官能基から配位組織体を成長させることができるので、光捕集機能体として重要な意味を有している。

メソ-メソ連結体 6Zn (実際はポリマー $(6\text{Zn})_n$ として存在)にモノイミダゾリルポルフィリン 7Zn (実際は $(7\text{Zn})_2$ として存在)をクロロホルム中で混合(5:1)した。両者はそれぞれ独立に存在し、GPC では 2 本のピークを与えた(図 17 細線)。この溶液にメタノールを加え、その後メタノールを除いてゆくと、再び再組織化が進行する。しかしこの時は 6Zn と 7Zn の解離種から始まるので、末端が 7Zn によって止まったオリゴマー混合物が生成し、多数のピークから成るクロマトグラムを与えた(図 17 太線)。これらのピークはそれぞれ分取単離することができる。また、間に挿入される 6Zn の数 n は 6Zn と 7Zn との混合割合によって調節可能である。また 7Zn のイミダゾリル基以外の空いているメソ位置(図 17, X 位)には任意の置換基の導入が可能であり、種々のエネルギー/電子受容体、供与体や基板への固定を可能にするような官能基の導入が可能である。これを利用して大きな三次の非線形光学特性が得られてい

Fig. 15 AFM image of linear porphyrin array.

Fig. 16 Dissociation of array by MeOH addition.

Fig. 17 Array and dimer mixture a) before and b) after reorganization. Reprinted from ref 12 with permission. Copyright 2000 John Wiley & Sons, Inc.

る¹³⁾。また基板への固定は分子配線など分子コンピュータへの展開が可能である^{14,15)}。

このメソ-メソ連結ポルフィリンは組織化によって蛍光強度を失うことが全くなくむしろ増大する。そこでこの励起エネルギー、あるいは電子受容体への励起電子移動によって生じたホールが組織構造に沿ってどの程度有効に伝えることができるのかを評価した。(6Zn)_nにMn(III)ImTPPを加えると効率よく蛍光消光した。これはMnImTPPが(6Zn)_nの分子末端に相補的配位結合によって取り付き、静的消光を起こすため、約30個のポルフィリン二量体内では極めて効率よくエネルギー

移動(または末端で電子移動し、組織体内のホール移動)が起こっていると評価された。

以上の結果、直線状の相補的配位組織体はポルフィリンの集積量に応じて吸収した励起エネルギーを一重項エネルギーとして保存し、必要に応じて励起エネルギー/ホールを数十個の組織構造を通じて伝えることのできる優れた直線状光捕集機能体であると結論される。

メソ-メソ直接連結をアセチレン結合を用いて連結する方式に変えると、直交していた2つのポルフィリンが共役系で繋がることになり、吸収スペクトルがより長波長に移動する。この相補的配位組織体は巨大な二光子吸収断面積を有することがわかった¹⁶⁾、従って、光照射によって腫瘍の治療を行う光線力学療法に適用すると深部腫瘍を治療できる可能性があり、また三次元メモリーへの利用などへの展開を図ることもできる。

5. 光電変換デバイス

上記の結果を組み合わせ、末端にSH基を有するイミダゾリルポルフィリン8H₂を合成し、チオラード基を介して金表面に結合させた。これにZn(II)を導入すると“分子はんだ”としてメソ-メソ結合イミダゾリルポルフィリン(6Zn)_nの伸張が可能である^{17,18)}。これは配位組織体なので、一旦ニトロベンゼン-ピリジン混合溶媒中で切断し6Znとしたものに基板を浸し、その後ピリジンを留去で取り除く方法を採用した。浸漬・留去のサイクルを繰り返すとポルフィリン組織構造を基板表面に展開することができる。この様子をAFMで観測すると(図18)高く伸びたタワー状の構造体がそびえている。

この修飾金電極の対極にPtを用い、溶液に電子受容体・担体として働くメチルビオロゲンを加え、可視光を照射すると光電流が観測された。単分子層のポルフィリン(8Zn)のみの場合に比べ、ポルフィリンを積んだ長さとともに光電流が増大し、ポルフィリンの積層効果が表れた(図19b)。アクションスペクトルから集積したポルフィリンが光励起し、励起電子がメチルビオロゲンに移

Fig. 18 AFM image of porphyrin array.

Fig. 19 a) Scheme of solar energy conversion, b) Effect of porphyrin accumulation. *Reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry.*

動し、対極に運ぶ一方、ポルフィリンのカチオンラジカルが金電極から電子を補充して光電流を発生している(図 19a)。この際ジオロゲンに接する末端部分で光電荷分離が起こるが、光吸収は統計的に中央部分で起こるので、積層した組織体を介したエネルギー移動、ホール移動がこのような機能の発現を可能にしている。

半導体などの固体基板に色素を修飾した色素修飾太陽電池を用いて、従来のシリコン太陽電池のコストを下げる試みが成功を収めている^{19,20)}。半導体のショットキーバリアーを越えて電子注入を行うシステムは、いわば固体表面のすべてを電荷分離中心に用いていることに対応

する。しかし表面の単一分子層で光吸収のすべてを担わせる効率の悪さをカバーするため、表面積を大きくしてこの不利を賄わねばならず、固い固体表面の使用が前提条件で、フラットな基板には制限がある。表面にアンテナ系を伸張させるシステムは柔らかい、フラットな基板を用いる光電変換材料の開発にその特徴を生かして使うことができると思われる。

これらアンテナ，反応中心を膜に導入し，化学エネルギーとして固定することは，光合成機能を化学的にシンプルな系で組み立て，自然の仕組みを理解しようとするもうひとつの最終目標である。これらポルフィリン組織体はリポソーム膜を機能化でき，その足がかりを得ている²¹⁻²³⁾。

おわりに

光合成反応のシステムは我々に多くの示唆を与えてくれる。「はじめに」述べたとおり地球規模のエネルギー問題に対して人工光合成を成功させるのは真正面からの解である。この壮大な問題は直球勝負で解決するほど易しくはないかも知れない。しかし自然のエネルギー獲得法は地球環境場での制限解ではあるが、深い歴史の含蓄がある。

自然を手本に獲得したイミダズリル→Zn(II)ポルフィリン錯体の相補的配位を用いる組織体が、光合成反応の多くの場所で好ましい配列として活躍している様子を見ると色々な展開が考えられる。単離できるほど強固である一方、環境を変えると容易に切断でき、再び結合できる自在性を有している。これを二度と解かないような仕組みにすることも可能である。電荷分離系、アンテナ系が出来上がり、全体のシステムを組み上げる所になり近づいた。

本ナノテクノロジー特集では筆者の役目は光捕集機能体なので、光合成反応に用いる機能体に絞って紹介したが、分子配線、分子スイッチ、非線形光学材料、二光子吸収、光線力学療法などナノテクノロジーの多様な展開がこの組織化法を用いて可能になりつつある²⁴⁻²⁸⁾。

本研究は研究室の多数の学生，研究員，教官の協力の賜であり，ここに深く感謝する。また電荷分離中心機能体の測定をいただいた大阪大学基礎工学研究科・岡田研究室の皆様，X線小角散乱のご指導をいただいた本研究科・片岡研究室の皆様に厚く感謝する。最後に本研究の遂行を可能にした科学技術振興機構・戦略的基礎研究「分子複合系の構築と機能」領域(統括：桜井英樹先生)に厚く感謝する。また文部科学省科学研究費補助金の援助に感謝する。

(2004 年 2 月 3 日受理)

文 献

- 1) (a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984); (b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 829 (1989)
- 2) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature*, **374**, 517 (1995)
- 3) S. Karrasch, P. A. Bullough, R. Ghosh, *EMBO J.*, **14**, 631 (1995)
- 4) X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3854 (1997)
- 5) 小夫家芳明, 生理現象の有機化学, 丸善 (1998)
- 6) Y. Kobuke, H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4111 (1994)
- 7) M. Kasha, H. R. Rawls, M. A. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965)
- 8) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **24**, 966 (1956)
- 9) R. Takahashi, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2372 (2003)
- 10) A. Ohashi, A. Satake, Y. Kobuke, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, in press (2004)
- 11) C. Ikeda, A. Satake, Y. Kobuke, *Org. Lett.*, **5**, 4935 (2003)
- 12) K. Ogawa, Y. Kobuke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4070 (2000)
- 13) K. Ogawa, T. Zhang, K. Yoshihara, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 22 (2002)
- 14) N. Nagata, S. Kugimiya, E. Fujiwara, Y. Kobuke, *New J. Chem.*, **2003**, 743
- 15) S. Morikawa, C. Ikeda, K. Ogawa, Y. Kobuke, *Lett. Org. Chem.*, **1**, 6 (2004)
- 16) K. Ogawa, A. Ohashi, Y. Kobuke, K. Kamada, K. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13356 (2003)
- 17) A. Nomoto, Y. Kobuke, *Chem. Commun.*, **2002**, 1104
- 18) A. Nomoto, H. Mitsuoka, H. Ozeki, Y. Kobuke, *Chem. Commun.*, **2003**, 1074
- 19) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, L. P. Müller, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993)
- 20) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995)
- 21) N. Nagata, S. Kugimiya, Y. Kobuke, *Chem. Commun.*, **2000**, 1389
- 22) N. Nagata, S. Kugimiya, Y. Kobuke, *Chem. Commun.*, **2001**, 689
- 23) H. Ozeki, Y. Kobuke, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 2287 (2003)
- 24) 小夫家芳明, *Material Integration*, **14**, 59 (2001)
- 25) 小夫家芳明, 応用物理, **71**, 1467 (2002)
- 26) Y. Kobuke, K. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **76**, 689 (2003)
- 27) K. Ogawa, Y. Kobuke, *Encyclopedia Nanoscience & Nanotechnology X*, American Scientific, **1** (2003)
- 28) Y. Kobuke, *J. Porphyrins & Phthalocyanines*, **12**, in press (2004)

PROFILE

小夫家芳明 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科・教授
 〔経歴〕 1964 年京都大学工学部合成化学科卒業, 1969 年京都大学大学院工学研究科合成化学専攻博士課程単位修得退学, 工学博士, 1969 年京都大学工学部合成化学科助手, 1985 年同助教授, 1990 年静岡大学工学部教授, 1998 年奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科教授, 1972-73 年文部省在外研究員 (ハーバード大学博士研究員) 1998-2003 年科学技術振興事業機構・戦略的基礎研究・研究代表者。〔専門〕 超分子科学, 生物有機化学, 生物無機化学, 有機合成化学。〔連絡先〕 e-mail: [redacted]