

高機能化 3 次元配列ポルフィリンの光合成機能

Synthesis and characterization of highly functionalized and three-dimensionally-arranged porphyrins designed for photosynthetic reaction center

代表研究者 京都大学理学部教授 丸山 和博
Prof., Kyoto Univ.
Kazuhiro MARUYAMA

協同研究者 京都大学理学部助教授 大須賀 篤弘
Assoc. Prof., Kyoto Univ.
Atsuhiko OSUKA

A series of conformationally restricted dimeric porphyrins bridged by aromatic spacers has been synthesized. With these porphyrin models, the geometry-dependence of intramolecular excitation energy transfer in the zinc-free base hybrid diporphyrins and of intramolecular electron transfer in the zinc-ferric(III) hybrid diporphyrins has been studied by picosecond time resolved fluorescence spectroscopy and time-resolved transient absorption spectroscopy. Observed geometry-dependence of the former process is in accord with the dipole-dipole induced Förster mechanism. In the latter system, the geometry-dependence of the forward and backward electron transfer has been shown to be quite different. The rate of forward electron transfer decreases as the increase of center-to-center distance of the two porphyrins, while the rate of the backward electron transfer is virtually distance-independent. Photo-induced dynamics of magnesium-free base hybrid diporphyrins has been demonstrated to be dependent on both the solvent polarity and the geometry of the two porphyrins. Photoinduced electron transfer leading to the $(\text{MgP})^+-(\text{H}_2\text{P})^-$ is only observed in polar DMF solution for closely situated diporphyrin models. Remarkable improvements in the synthesis of covalently-linked porphyrin aggregates with constrained conformations have been achieved, allowing the synthesis of a variety of meaningful model compounds such as linearly-arranged pentameric porphyrin, face-to-face pentameric porphyrin, porphyrin tetramer linked with quinone, 1,2-phenylene-bridged dimeric porphyrin, and carotenoid-linked porphyrins. A long-lived charge-separated state with lifetime of $6.7\mu\text{s}$ has been realized via the singlet photochemistry of a triad consisting of 1,2-phenylene-bridged porphyrin dimer-porphyrin monomer-pyromellitimide. In another triad model consisting of carotenoid, free-base porphyrin, and pyromellitimide, rapid long-distance electron transfer is observed from the singlet excited state of the carotenoid to the pyromellitimide, which is accelerated by superexchange mixing of the intervening free-base electronic orbital.

研究目的

植物やバクテリアなどの光合成において見られる高効率電荷分離は、各クロモファーおよび電子伝達体が膜タンパク質中に絶妙の配置で固定された分子集団の特異機能としてはじめて発現する。したがって、光合成機能の再構築のためには、空間配置を規制した色素集合体系の構築とその光励

起ダイナミックスの解明が是非必要である。我々は、光合成色素としてポルフィリンに着目し、これまで、空間配置を規制したポルフィリン 2 量体の合成に取り組んできた。従来、ポルフィリン環形成反応の収率は、使用したピロールに対して一般に数パーセント程度と低く、本研究の対象となる空間配置を規制したポルフィリン多量体合成の

ためには、より効率的な合成法を確立する必要がある、これが第一の研究課題である。合成したポルフィリンモデル化合物の光化学的挙動のうちで、最も重要な反応は、数ピコ秒時間領域における励起エネルギー移動や光電子移動である。これらの超高速反応を、それぞれの空間配置にあるモデル化合物について、一つずつ正確に追跡し、その反応速度と空間配置の関係を解明していくのが第2の研究課題である。こうして得られた膨大な実験データに立脚して、人工光合成反応中心構築のための明確な指針を確立し、さらに天然の光合成系に見られる「光子と電子の流れ」を人工的に再現しようとするのが本研究の目的である。

具体的には、これまで得られた成果をもとに、次のような五つの研究目的を設定した。

1) 空間配置を規制したポルフィリン2量体における励起エネルギー移動および光電子移動の空間配置依存性の解明

2) マグネシウムポルフィリン-フリーベースポルフィリン混合錯体の光励起ダイナミックスの解明

3) 空間配置を規制したポルフィリン多量体の合成法の開発

4) 電子受容体が結合した空間規制ポルフィリン多量体の合成と光励起ダイナミックスの解明

5) カロテノイド結合ポルフィリン化合物の合成法の確立と超高速光化学反応の解明

研究経過

研究目的ごとに、この2年間の研究経過について記す。

1) 空間配置を規制したポルフィリン2量体における分子内励起エネルギー移動および分子内光電子移動過程の空間配置依存性をほぼ解明することができた。

a) 亜鉛-フリーベース混合ポルフィリン錯体(ZnP-H₂P)では、溶媒の極性によらず、ZnPからH₂Pへ一重項励起エネルギー移動することを明らかにした。エネルギー移動速度については、室温塩化メチレン中でZnPのけい光寿命をピコ秒時間分解けい光分光法によって測定した。これらの結果をそれぞれのモデル化合物の中心間距離や

2面角などの空間配置パラメーターで解析し、この励起エネルギー移動が双極子-双極子相互作用によるFörster機構で進行することを明らかにした¹⁾。

b) 亜鉛-鉄(III)混合ポルフィリン錯体(ZnP-Fe(III)P)では、溶媒の極性によらずどの溶媒中でもZnPの励起一重項状態からFe(III)Pへ電子移動することを見いだした。ZnPからFe(III)Pへの正方向の電子移動速度と生成したイオンペアにおけるFe(II)Pから(ZnP)⁺への逆方向の電子移動速度を、ピコ秒時間分解吸収スペクトル法によりそれぞれ決定した。正/逆電子移動速度の比の大きいドナー・アクセプター系は、高効率電荷分離光触媒に適しており、実際に天然の光合成細菌リア反応中心のスペシャルペア-バクテリオフェオフィチン系では、その値は約 5×10^3 にも達している。この系では、正方向の電子移動速度は、二つのポルフィリン環の中心間距離が大きくなるにつれて減少し、通常距離依存性を示すが、一方逆方向の電子移動速度は、中心間の距離にはほとんど依存しないという驚くべき結果を得た。このため、中心間距離が減少するにつれて、正/逆電子移動速度の比は大きくなり、中心間距離が約10Åのモデル化合物で最高650になることがわかった。このように、正逆電子移動過程の空間配置依存性の差を利用して、正/逆電子移動速度の比を制御できることが世界ではじめて示された²⁾。

2) クロロフィルやバクテリオクロロフィルは、クロリンやバクテリオクロリンといった環状テトラピロールのマグネシウム錯体であり、天然のほとんどの光合成色素は、このようなマグネシウム錯体として存在する。残りは、金属を含まないフリーベースの形で存在する。また、光合成反応中心の6個のテトラピロールのうち4個はバクテリオクロロフィルであり、2個はそのフリーベースであるバクテリオフェオフィチンである。このため、マグネシウム錯体とそのフリーベースとの光励起ダイナミックスを解明することにより、天然の系に対する重要な情報が得られるものと期待できる。しかし、当初1)で用いたポルフィ

リン 2 量体の一方にのみマグネシウムを配位させた混合錯体 (MgP-H₂P) は、不安定で分解しやすいため、精製が困難であった。我々は、Eschenmosher 試薬と呼ばれる 2,6-ジブチル-4-メチルフェーノールのマグネシウムヨウ素化物をポルフィリン 2 量体と作用させ、その後中性アルミナカラムで短時間で処理することにより、純粋な MgP-H₂P を単離することに成功した。MgP-H₂P 錯体では、トルエンや THF などの低極性溶媒中では MgP の励起一重項から H₂P への励起エネルギー移動のみが進行し、一方、DMF のような極性溶媒中では、その光励起ダイナミックスが 2 つのポルフィリンの空間配置に依存することを明らかにした。中心間距離が 10 Å 程度と近接した場合は光電子移動により、(MgP)⁺-(H₂P)⁻ のイオンペアが生成するのに対し、中心間距離が約 20 Å 以上では、低極性溶媒中で観測された ¹(MgP)* から H₂P への励起エネルギー移動が見られるだけであった。このように、MgP-H₂P 混合錯体の光励起ダイナミックスが、溶媒の極性とポルフィリンの空間配置の両方に依存することを世界ではじめて明確に示すことができた³⁾。

3) 従来のポルフィリン環形成反応の収率は一般に高いものではなく、使用したピロールに対しせいぜい数パーセント程度であった。これは、ポルフィリンを用いた光合成モデル研究上の重大な克服すべき課題であり、特に本研究で必要とされる相互の空間配置を固定したポルフィリン 2 量体あるいは多量体の合成に際しては、極めて深刻であった。我々は、アセトニトリル中、触媒量のトリクロロ酢酸を用いるという反応条件で、各種芳香族アルデヒドとジピロメタンから 70% 以上の高収率で 5,15-ジアリールオクタアルキルポルフィリンを合成できることを見いだした⁴⁾。本合成法の特に優れた点は、ポルフィリン多量体の合成にも応用できることにあり、ポルフィリンが直線上に 5 個連結した 5 量体やポルフィリンがサンドウィッチのように 5 個積層した対面型 5 量体も本合成法により合成できた⁵⁾。またベンゼン環のオルト位で二つのポルフィリンを架橋した 2 量体の合成にも成功した。当初、この 2 量体で

は、二つのポルフィリン環は、2 面角 60° の配置に位置すると予想されていたが、そのビス亜鉛錯体の X 線結晶構造では、ほぼ平行な対面型配置 (2 面角 6.6°) を取ることが判明した。このためこの 2 量体は最低励起一重項のエネルギーレベルおよび第 1 酸化電位のいずれもが、それぞれ対応する単量体に比較して著しく低下しており、天然の光合成反応中心のスペシャルペアの特異な物性の一部を再現していることがわかった⁶⁾。

我々は、電子容体としてキノンやピロメリットイミド (Im) をポルフィリン多量体に結合させたモデル化合物の合成も行った。1 個のキノンと 2 ~ 4 個のポルフィリンの空間配置を固定したモデル化合物も合成し、その光励起ダイナミックスを追跡した^{7~10)}。これらの結果は、我々の獲得した合成手段をもってすれば、光合成反応中心において活性な電子伝達体となる L-ブランチのすべてのクロモファーと電子受容体キノンを適当な距離と角度に固定できることを原理的に示したことになり、大いに意義深い。ここで合成したモデル化合物では、ポルフィリン間の励起エネルギー移動と電子受容体への光電子移動が連続的に進行していることを示すことができた。また、1,8-アントラセンで架橋したポルフィリン 2 量体-ポルフィリン単量体-キノンの 3 元系では、量子収率は低いですが、数ナノ秒の寿命を有するイオンペアを発生させることができた¹⁰⁾。上述したポルフィリン合成法を分子内に二つのホルミル基を持つ基質に適用することにより、大きな歪みを持つストラップ型ポルフィリンや対面型あるいは直交型ポルフィリン多量体を分子内環化反応で効率よく合成することにも成功した^{11~13)}。ピロメリットイミドは、キノンとほぼ同じ酸化力を有し、1 電子還元されてアニオンラジカルとなると 715 nm あたりに、極めて特徴的な強い吸収を示すため、光電子移動過程の追跡に最適である。亜鉛ポルフィリン-ピロメリットイミド結合化合物に、さらに上述のオルトベンゼン架橋ビス亜鉛ポルフィリン 2 量体を結合させた 3 元系化合物では、何と最長 6.7 マイクロ秒に達するイオンペア状態の実現に成功した¹⁴⁾。

5) 天然では、カロテノイド類は光捕集アンテナクロロフィルタンパク質や光合成反応中心タンパク質などに広範に存在し、クロロフィルやバクテリオクロロフィルとの励起エネルギー移動を介して、光捕捉機能や光保護機能を果たしている。そこで、われわれは光合成反応中心のモデル化合物として、種々の芳香環をスペーサーとするカロテノイド結合ポルフィリンを合成し、その光励起ダイナミックスについて検討した¹⁵⁾。ベンゼン環をスペーサーとするモデル化合物では、カロテノイドの π 電子系はスペーサーであるベンゼン環とも共役し、ポルフィリン環とほぼ直交した形で結合している。ポルフィリン部位の蛍光励起スペクトルと吸収スペクトルの比較から、カロテノイドの速い一重項失活過程と競争して、カロテノイドからフリーベースポルフィリン(H_2P)への一重項励起エネルギー移動が起きていることがわかった。その速度定数は、約 $4 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ と見積られる。対応するカロテノイド結合亜鉛ポルフィリンでは、逆向きの ${}^1(ZnP)^*$ からカロテノイドへの一重項励起エネルギー移動が観測され、その速度定数は約 $1.5 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$ と見積ることができた¹⁶⁾。分子内に、さらに電子受容体であるピロメリットイミドを持つカロテノイド結合ポルフィリンを、532 nmのピュ秒レーザー光で励起すると、数10ピュ秒の立ち上がり時間で、カロテノイドのカチオンラジカルとピロメリットイミドのアニオンラジカルの両方の吸収が観測され、このイオンペア状態の寿命は約15ナノ秒であった。このイオンペア状態は、間に存在するフリーベースポルフィリンの π 電子軌道を介したsuper exchange相互作用による遠距離電子移動により、効率よく生成するものと思われる。

研究成果

申請時には、第2年次の中心研究課題として、より高次のポルフィリン多量体合成法の開発が設定されていたが、この課題が初年度中に予想を上まわる形で達成されたため、研究経過のところで記した様に、申請時には考えもしないような極めて光合成反応中心に類似したモデル化合物の合成が可能となった。このため、全般的にかなりレベ

ルの高い研究成果をあげることができ、国際的にも注目されてきている。主要な研究成果を以下に列挙する。

1) 空間配置を規制したポルフィリン2量体の $ZnP-H_2P$ 混合錯体を用いて、 ${}^1(ZnP)^*$ から H_2P への励起エネルギー移動が、双極子-双極子相互作用によるFörster機構により進行することを明らかにした。

2) 空間配置を規制したポルフィリン2量体の $ZnP-Fe(III)P$ 混合錯体を用いて、正逆電子移動反応の空間配置依存性の解明に成功した。

3) 空間配置を規制したポルフィリン2量体の $MgP-H_2P$ 混合錯体を用いて、その励起ダイナミックスが溶媒の極性と空間配置の両方に大きく依存することを見出した。

4) ポルフィリン多量体の新規な高効率合成法を確立した。本合成法により、数多くの有用なポルフィリンモデル化合物を合成した。本法は、現在世界で最も優れたポルフィリン多量体の合成法であり、米国、ヨーロッパなどで広範に利用されるに至っている。

5) オルトベンゼン置換ポルフィリン2量体の合成に成功した。この化合物は、天然のスペシャルペアの特異な物性をよく再現している。この化合物を基に、6.7マイクロ秒の長寿命イオンペア状態の実現に成功した。

6) カロテノイド結合ポルフィリンの合成に成功し、その光励起ダイナミックスを解明した。

今後の課題と発展

当面の最大の課題は、光合成反応中心に見られる光子と電子の流れを、人工合成モデル系で再現することにある。我々がここで言及する「光子と電子の流れ」とは、以下の連続反応を意味する。「アンテナクロロフィルやカロテノイドによって捕捉された光エネルギー(光子)の反応中心スペシャルペア(バクテリオクロロフィルの2量体)への高効率伝達、光励起スペシャルペアからバクテリオフェオフィチン(バクテリオクロロフィルのフリーベース)への超高速遠距離電子移動、そしてバクテリオフェオフィチンアニオンラジカルからキノンへの電子移動」である。このためには、

既に合成に成功しているポルフィリン 2 量体-ポルフィリン単量体-電子受容体の 3 元系システムのポルフィリン 2 量体部分のみに、亜鉛やマグネシウムの金属を配位させたモデルの合成が急務である。我々は、すでにポルフィリン単量体の両面を立体障害でブロックすることにより、金属配位を妨げるという方法で混合錯体の合成に成功しており、この方向で着実に研究を進展させれば、楽観はできないが、上記「光子の電子の流れ」の再現は可能になると考えられる。その後各ステップの最適化を検討する予定である。

他にも、今後の研究課題であり、例えば、植物光合成系 II の水酸化酵素マンガムタンパクの機能解明、超高速電子移動反応における芳香族アミノ酸残基の関与、キノン結合サイト Qa-サイト、Qb-サイトのモデル化、植物光合成系 I の Qa-サイトのキノンの異常還元電位の解明などである。天然の光合成反応中心は、自然が長年にわたって改良につぐ改良の結果つくりあげたすばらしいエネルギー変換器官であり、細部にわたって極めて合理的に設計されている。このため、その作用機構が明らかにされるたびに、我々人類はその精妙さに驚かされてきた。光合成反応中心は、現在も尚人類の手によってつくりあげるには、はるかに遠い存在であると言わざるを得ない。しかし、現代有機合成化学の進歩も急速である。本報告書でも強調した様に、ポルフィリン環合成反応のひとつのブレークスルーが、光合成モデル化合物のレベルを飛躍的に向上させ、機構的にも重要な光励起ダイナミックスの実現につながってきた。有機合成の広範な柔軟性は、今後生体内諸機能の解明研究の際の重要な武器である。本研究では、構造の明確な分子を構築して、その一つ一つについて電子移動速度や励起エネルギー移動速度を正確に測定し、その上で光合成反応中心を見直そうと試みているが、そうしてはじめて光合成反応中心に秘められた真の物理化学的意義に到達できると我々は考えている。

発表論文

- 1) A. Osuka, K. Maruyama, I. Yamazaki and N. Tamai, Singlet excitation energy transfer in

conformationally restricted zinc-free-base hybrid diporphyrins, *Chem. Phys. Lett.*, **165**, 392~396 (1990).

- 2) A. Osuka, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asashi, I. Yamazaki and N. Tamai, Geometry dependence of intramolecular photoinduced electron transfer in synthetic zinc-ferric hybrid diporphyrins, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4958~4959 (1990).
- 3) K. Maruyama and A. Osuka, Proceedings of 1st international "Excitation energy transfer and photoinduced electron transfer in conformationally restricted porphyrin systems", symposium of the graduate university for advanced studies on "Energy conversion science; primary processes of energy conversion molecular and biological systems", p. 53.
- 4) A. Osuka, T. Nagata, F. Kobayashi and K. Maruyama, An improved synthesis of 5,15-diaryloctaalkylporphyrins, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 1657~1659 (1990).
- 5) T. Nagata, A. Osuka and K. Maruyama, Synthesis and optical properties of conformationally constrained trimeric and pentameric porphyrin arrays, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3054~3059 (1990).
- 6) A. Osuka, S. Nakajima, T. Nagata, K. Maruyama and K. Toriumi, Synthesis, properties and molecular structure of an 1,2-phenylene-bridged porphyrin dimer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1991), **30**, 582~584.
- 7) A. Osuka, K. Ida, T. Nagata, K. Maruyama, I. Yamazaki, N. Tamai and Y. Nishimura, Synthesis of conformationally restricted dimeric porphyrins unsymmetrically linked with quinone, *Chem. Lett.*, **1989**, 2133~2136.
- 8) A. Osuka, T. Nagata and K. Maruyama, Synthesis of dimeric, trimeric, and tetrameric porphyrins linked with quinone as models for photosynthetic reaction center, *Chem. Lett.*, **1991**, 481~484.
- 9) K. Maruyama and A. Osuka, A chemical approach toward photosynthetic reaction center, *Pure appl. Chem.*, **62**, 1511~1520 (1990).
- 10) A. Osuka, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, N. Tamai and Y. Nishimura, Photoinduced electron transfer reaction in quinone-linked porphyrin arrays, *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 413~418 (1991).
- 11) A. Osuka, F. Kobayashi and K. Maruyama, One-pot synthesis of strapped porphyrins and face-to-face dimeric porphyrins, *Chem. Lett.*, **1990**, 287~290.

- 12) A. Osuka, F. Kobayashi and K. Maruyama, Synthesis of dimeric and trimeric porphyrins based on intramolecular macrocyclization reactions, *Chem. Lett.*, **1990**, 1521~1524.
- 13) A. Osuka, F. Kobayashi and K. Maruyama, Synthesis of strapped, dimeric, and trimeric porphyrins based on intramolecular macrocyclization reactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 1213~1225 (1991).
- 14) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga and T. Asahi, Intramolecular photo-induced electron transfer in pyromellitimide-linked porphyrins, *Chem. Lett.*, **1991**, 1003~1006.
- 15) A. Osuka, H. Yamada and K. Maruyama, Synthesis of conformationally restricted carotenoid-linked porphyrins, *Chem. Lett.*, **1990**, 1905~1908.
- 16) A. Osuka, H. Yamada, K. Maruyama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki and Y. Nishimura, Picosecond dynamics of intramolecular singlet excitation energy transfer and photo-induced electron transfer in covalently-linked carotenoid-porphyrin and carotenoid-porphyrin-pyromellitimide, *Chem. Phys. Lett.*, **181**, 419~426 (1991).