

光合成細菌の膜外アンテナ部のモデル合成とそのエネルギー・電子移動媒体に関する研究

Energy- and Electron-Transfer by Synthetic Models for Extramembranous Antennae of Photosynthetic Bacteria

研究代表者 立命館大学工学部助教授 民 秋 均
Assoc. Prof., Faculty of Science and Technology, Ritsumeikan Univ.
Hitoshi TAMIAKI

A synthetic zinc chlorin in an aqueous solution with α -lecithin self-aggregated to absorb longer wavelengths than the monomer in polar organic solvents. The zinc chlorin aggregates which were surrounded by amphiphilic α -lecithin molecules gave similar visible and circular dichroism spectra to those of natural chlorosomes, extramembraneous antennae of photosynthetic green bacteria, indicating that both aggregate systems have similar supramolecular structures. In the model system, energy transfer from the aggregates to an additional bacteriochlorin occurred efficiently and electron transfer from the aggregates to an electrode occurred more easily than that from the monomer.

研究目的

光合成初期過程の研究は、紅色光合成細菌における反応中心の微細構造が、X線結晶構造解析によって解明されて以来飛躍的に進歩し、その電子移動過程についてはモデルを用いた検討が多数なされている。一方、電荷移動に到る前のエネルギー移動過程については、まだ未解明なことが多く、有機化学的なアプローチによる有効なモデル研究は、これまでほとんど行なわれていなかった。これは光合成集光型アンテナ部における色素蛋白複合体が複雑であることが主因である。そこで、最近報告者ら（ドイツ・マックスプランク放射線化学研究所Schaffner, Holzwarthらとの共同研究）によって超分子構造を解明しつつある緑色嫌気性光合成細菌の膜外アンテナ部（以下クロロゾームと呼ぶ）の非水系低極性溶媒中でのモデル系を、より生体のクロロゾーム

系に近い水系中で構築し、その構造とエネルギー移動過程の解明を行ない、本人工クロロゾーム系のエネルギー移動媒体としての能力を検討する。さらに、本モデル系を電極表面に修飾することによって、電子移動媒体としての可能性にも検討を加えることを研究の目的とする。

研究経過

緑色嫌気性光合成細菌の一種である *Chloroflexus aurantiacus* における膜外アンテナ部（＝クロロゾーム）は、バクテリオクロロフィル-*c* (BChl-*c*、図1) が主たる光吸収色素である。その構造はクロリンのマグネシウム錯体であり、3位に1-ヒドロキシエチル基を有するところが特徴的である。BChl-*c* は生体内では比較的安定であるものの、生体外では極めて不安定である。そこで、安定なモデル化合物として、3位に1-ヒドロキシメチル

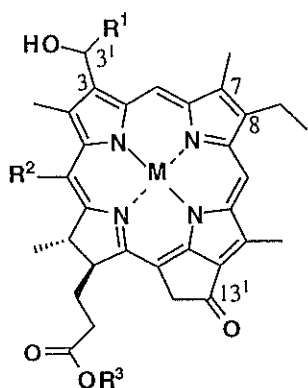


図1 クロリン錯体
M=Mg, R¹, R²=CH₃, R³=C₁₈H₃₇: BChl-c
M=Zn, R¹, R²=H, R³=CH₃: モデル化合物 1

基を有するクロリンの亜鉛錯体 1 を新規に合成した。

テトラヒドロフラン (THF) 中の 1 の可視吸収スペクトルは単量体に特徴的な吸収帯を示した。この溶液をヘキサンで希釈することによって、低極性有機溶媒中での 1 の可視吸収スペクトルを検討した。1 における 1% THF-ヘキサン中でのスペクトルは、THF 中のスペクトルよりも各吸収帯が巾広となり赤色移動が認められた (Soret 帯: $\lambda_{\max}=424 \rightarrow 450$ nm; Qy 帯: $\lambda_{\max}=647 \rightarrow 740$ nm)。また、

円二色性吸収スペクトルでは、赤色移動した領域において大きな逆 S 型のコットン効果が見られ、分子間での励起子相互作用が生じていることが判った。以上のことより、低極性有機溶媒中で亜鉛錯体 1 は自己会合することが判明した。他のモデル化合物を用いた研究 (H. Tamiaki, A. R. Holzwarth & K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol.*, **B15**, 355-360 (1992).) から、1) 中心金属; 2) 3¹位のヒドロキシル基; 3) 13¹位のカルボニル基が自己会合に必須な三因子であることが判明している。一方、共鳴ラマン分光法を用いた研究 (P. Hildebrandt, H. Tamiaki, A. R. Holzwarth & K. Schaffner, *J. Phys. Chem.*, **98**, 2192-2197 (1994).) から自己会合体において C=O...H(X)O...Zn という結合の存在が証明されており、自己会合体の超分子構造は図 2 のように表される。

天然のクロロゾームでは、アンテナ色素分子が脂質一分子膜に覆われており、袋上の構造をとっている。従って、人工的なクロロゾームを目指すためには色素分子集合体を脂質分子で取り巻いた系の調製が不可欠である。そこで、上述の水に不溶のモデル分子 1 の自己会合体を両親媒性のリン脂質で取り巻いた複

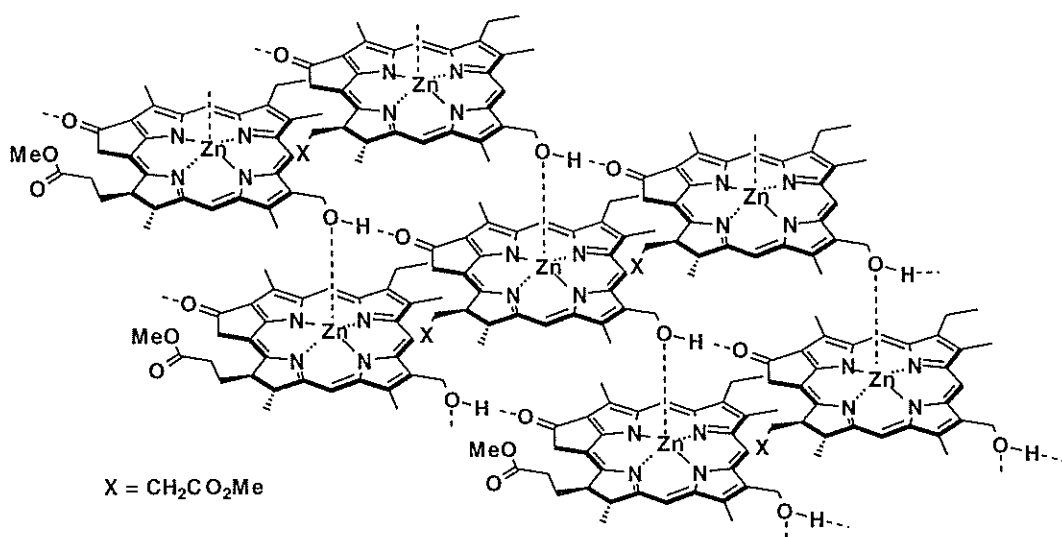


図2 亜鉛錯体 1 の自己会合体の超分子構造

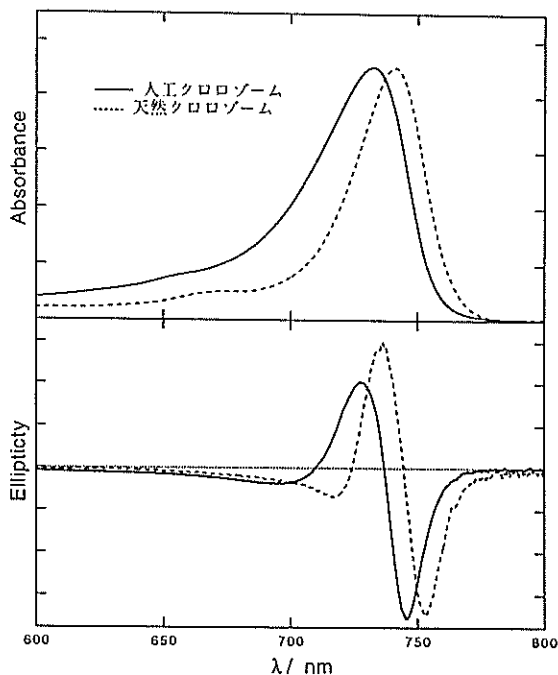


図3 天然・人工クロロゾームの光学的性質

合体を水中で形成することを目指した。すなわち、1をリン脂質の一種であるレシチンとともにメタノールに溶かし、水に分散させた。この水溶液の可視及び円二色性吸収スペクトルの形状は、天然のクロロゾームと非常によく似ており、本人工系がよいモデル系となることが確認できた(図3)。また、このスペクトルは上述の非極性有機溶媒中のものと酷似しており、図2で示されるような超分子構造をもった自己会合体を形成していることも判明した。

天然クロロゾームにおいては、BChl-cの自己会合体によって集められた光エネルギーが、脂質一分子膜に埋め込まれたBChl-aに高速(14 ps)でかつ高効率(至適培養温度55°Cではほぼ100%)で移動することが知られている。そこで、上述の人工クロロゾーム系にBPhe-a(BChl-aから脱マグネシウムした化合物)などのバクテリオクロリン骨格(クロリンの7,8-二重結合が還元されているために、クロリンよりも100 nm近く長波長側に吸収帯

を持つ)を有する分子を添加したが、励起一重項エネルギー移動は観測されなかった。このことは、エネルギー供与体である亜鉛錯体1の自己会合体とエネルギー受容体であるバクテリオクロリンとが離れているために、有効なエネルギーの移動が起こらなかったと考えられる。

そこで、受容体を亜鉛錯体1に共有結合によって結合させた化合物2を合成した(図4)。亜鉛錯体1の自己会合体を含んだ人工クロロゾーム系に、2を少量添加したところ、可視および円二色性スペクトルは、大きな変化を示さなかった。しかし、亜鉛錯体1の自己会合体を励起して得られる蛍光発光スペクトルにおいて、1の自己会合体に起因する745 nm付近の発光が大きく消光され、未添加時の20%の発光しかなく、しかも830 nm付近の長波長領域に新たな発光が見られた。2の添加量を変化させることによって、この発光はバクテリオクロリンに起因することが確認された。さらに、この新しい発光に対する蛍光励起スペクトルを検討したところ、亜鉛錯体1の自己会合体の可視吸収スペクトルに対応するものが観測された。以上のことから、本系においては、亜鉛錯体1の自己会合体からバクテリオクロリンへ80%以上の効率で一重項励起エネルギーの移動が起こっていることが判った(図5)。

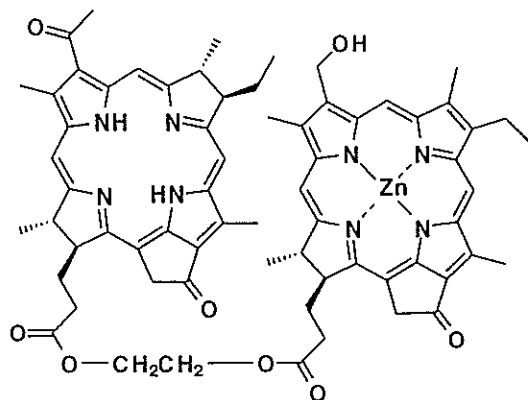


図4 エネルギー受容型バクテリオクロリン-クロリン亜鉛錯体2

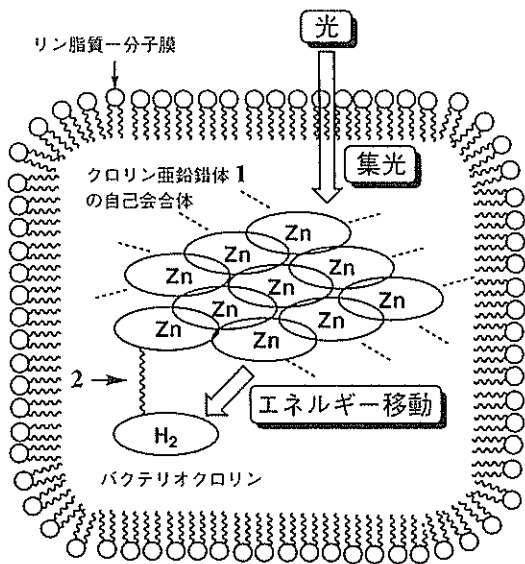


図5 人工クロロゾーム系

人工クロロゾームを含む水溶液の電気化学的挙動をサイクリックボルタノメトリー法によって検討した。亜鉛錯体 1 の自己会合体を含む人工クロロゾームの酸化電位を、4 mM Tris-buffer (pH=7.9)と0.24 M KNO₃の水溶液中で測定した(参照電極はAg/AgClの飽和KCl水溶液)ところ、弱くブロードながら610 mVに酸化ピーク見られた。一方、3位のヒドロキシメチル基をエチル基に換えた非会合性の化合物の酸化ピークは800 mVに見られた。すなわち、1の自己会合体が図2で示したようなシート状のきれいな超分子構造を形成したときは610 mVに、単量体のときは800 mVにピーク見られ、きれいに自己会合することによって、約200 mV酸化され易くなったことが判明した。このことは、 π 電子系の広がり、シート状の自己会合体において大きくなっていることを考えればうまく説明できる。

研究成果

1) 新規合成のクロリン亜鉛錯体 1 が、生体系のアンテナ色素分子であるBChl-cと同様に自己会合性があり、モデル化合物として優れていることが判明した。

2) 亜鉛錯体 1 の自己会合体をリン脂質で取り巻くことによって調製した人工クロロゾームは、天然のクロロゾームと同様の超分子構造を取っており、構造解明にとってよいモデル系となることが判明した。

3) 人工クロロゾームにエネルギー受容体のバクテリオクロリン 2 を添加した系において、効率的な一重項励起エネルギー移動が観測され、本系が天然クロロゾームの機能解明にとってよいモデル系となることが判明した。

4) 自己会合体を含む人工クロロゾームが、色素分子単量体よりも酸化され易く、天然系にはみられない電子移動媒体としての可能性が示された。

今後の課題と発展

今後は、人工クロロゾーム系を分子レベルでさらに検討することにより、天然クロロゾームの構造(各構成要素の分子配列を含む)と機能(エネルギー移動機構を含む)を詳細に解明し、また、このような人工的な会合体の電気伝導度や光電流効果などを測定して、天然系を越えるような電子移動媒体としての新しい機能についても検討を加える予定である。

発表論文リスト

1. H. Tamiaki, "Supramolecular Structure in Extramembraneous Antennae of Green Photosynthetic Bacteria," *Coord. Chem. Rev.*, in press.
2. H. Tamiaki, M. Amakawa, A. R. Holzwarth & K. Schaffner, "Synthetic Metallochlorin Aggregates as Models for Supramolecular Antenna Complexes in Chlorosomes of Green Photosynthetic Bacteria," in Proceedings of the Xth International Photosynthesis Congress, ed by P. Mathis, Kluwer, in press.