

研究課題別研究評価

1. 研究課題名：クロロフィル分子集合体の超分子構造形成と機能発現

2. 研究者名：民秋 均

3. 研究のねらい：

光合成における膜内集光アンテナは色素蛋白複合体によって構成されているが、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）では色素のみが自己集合している。このような膜外アンテナはクロロフィル色素がらせん状に自己集合体を形成して、円筒状構造を取っているものと推定されている。そこで、アンテナ色素分子の合成モデル化合物を用いて、色素自己集合体を調製し、その超分子構造の解明と機能発現を目指した。あわせて、本モデル系と生体系とを比較することにより、生体系での膜外アンテナの超分子構造並びにエネルギー移動過程の解明も試みた。さらに、本研究によって判明した分子集合体の構築原理をもとにして、新規な高次構造体を構築し、その機能化も目指した。

4. 研究結果及び自己評価：

1) 自己集積のためにはクロロフィルにどんな分子構造が必要か？

様々な誘導体を合成することによって、 Q_y 軸(N21-N23軸)上に水酸基とカルボニル基を有している亜鉛(マグネシウム/カドミウム)クロリン錯体が、天然クロロゾームと同様の自己集積することが判った。 Q_y 軸上に沿って分子が自己集積することが、クロロゾーム型の色素会合体にとって必要不可欠であることが判明した。

2) クロロゾーム内にクロロフィル同族体が存在している意味は？

同族体(8や12位に様々なアルキル基が存在する)が混合することによって、近赤外領域(650~800 nm: Q_y 帯)での吸収/蛍光発光波長が長波長シフトし、クロロゾーム内でのエネルギー受容体(吸収極大=795 nm)にエネルギー移動しやすくなることが判明した。

3) 自己集積のために必要な環境は？

これまで知られていた低極性有機溶媒中や固体薄膜以外に、界面活性剤を含む水溶液中やフッ素化溶媒中においてもモデル化合物が自己会合体を形成することが新たに判った。

4) 機能モデルの構築は？

水中のトリトンX-100によるミセル中で、合成クロロフィル自己会合体とエネルギー受容体を共存させることで、クロロゾームの機能モデルを構築できた。また、ポルフィリン亜鉛錯体(クロリン錯体の17-18位の結合が二重結合になっている)の自己会合体(発光極大=660 nm)を利用することで、より低波長(高エネルギー)側の光を利用できるモデル系の構築が可能となった。

5) 単一のクロロゾームではどうなっているの？

原子間力顕微鏡/全反射型近接場型光学顕微鏡によって、サブマイクロサイズの単一クロロゾームの可視化と蛍光発光スペクトル測定ができた。この単一クロロゾームの発光スペクトルを比較することで、種によっては同一の菌体でもスペクトルに有為な差が生じる(=多様なクロロゾームによって菌体が構成されている)ことが判った。

5. 領域総括の見解：

葉緑体膜に存在するクロロフィル集合体は効率よく光エネルギーを捕らえる。その集積構造を人工的に再構成する試みにチャレンジし、人工脂質膜中にクロロフィル集合体をつくらせることに成功した。その際に、さまざまな分子集合条件が明らかにされた。さらに発展して人工光エネルギー利用系の構築が期待される。その成果は、権威ある化学誌にいくつも論文発表されている。本研究が私立大

学の研究室でなされたことを記しておきたい。

6. 主な論文等：

- S. Yagai, T. Miyatake, Y. Shimono & H. Tamiaki, "Supramolecular Structure of Self-Assembled Synthetic Zinc-13¹-Oxo-Chlorins Possessing a Primary, Secondary or Tertiary Alcoholic 3¹-Hydroxyl Group: Visible Spectroscopic and Molecular Modeling Studies," *Photochem. Photobiol.*, 73, 153-163 (2001).
- Y. Saga, K. Matsuura & H. Tamiaki, "Spectroscopic Studies on Self-aggregation of Bacteriochlorophyll-e in Non-polar Organic Solvents: Effects of Stereoisomeric Configuration at the 3¹-position and Alkyl Substituents at the 8¹-position," *Photochem. Photobiol.*, 74, 72-80 (2001).
- S. Yagai & H. Tamiaki, "Synthesis and Self-aggregation of Zinc Chlorophylls Possessing an ω -Hydroxyalkyl Group: Effect of Distance Between Interactive Hydroxy Group and Chlorin Moiety on Aggregation," *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 3135-3144 (2001).
- S. Yagai, T. Miyatake & H. Tamiaki, "Regio- and Stereoisomeric Control of the Aggregation of Zinc-Chlorins Possessing Inverted Interactive Hydroxyl and Carbonyl Groups," *J. Org. Chem.*, 67, in press (2002). (さきがけ研究を代表するもの)
- Y. Saga, T. Wazawa, T. Nakada, Y. Ishii, T. Yanagida & H. Tamiaki, "Fluorescence Emission Spectroscopy of Single Light-Harvesting Complex from Green Filamentous Photosynthetic Bacteria," *J. Phys. Chem. B*, 106, in press (2002).