

機関番号：24402
研究種目：基盤研究 (B)
研究期間：2008～2012
課題番号：20350053
研究課題名 (和文) 光電変換機能をもつ超分子複合体の階層的組織化と機能解析
研究課題名 (英文) Integrated organization of supra-molecular complexes for developing photo-electronic conversion devices and their functional analysis
研究代表者
南後 守 (NANGO MAMORU)
大阪市立大学・大学院理学研究科・特任教授
研究者番号：90109893

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：生体関連高分子

1. 研究計画の概要

光合成細菌での光エネルギー変換機能をもつ光合成アンテナタンパク質/色素複合体 (LH2)ならびに反応中心を含むアンテナタンパク質/色素複合体 (LH1-RC)は生体色素分子が積み木のごとく階層的組織体を構成し、高効率な光エネルギー変換機能をもつ自己組織化膜を作る。この色素複合体は、ナノレベルで高度に制御されており、この機能を分子レベルで明らかにすることは、生命活動の基本である生体エネルギー変換システムを理解するうえで非常に興味深い。しかしながら、このタンパク質/色素複合体の動的な構造と機能の関係は分子レベルでまだ明らかでない。本研究では、精密合成あるいは分子生物学的手法を用いて調製した光合成アンテナ色素複合体の組織化を電極基板上で行う。そして、この色素複合体の構造と機能との相関について世界に先駆けて明らかにする。また、この色素複合体の階層的なナノ組織体を巧みに作成し、基板上で高効率な光捕集ならびに光電変換機能をもつタンパク質/色素複合体の構築を目指し、高効率な光エネルギー機能をもつナノバイオデバイス開発への重要な指針を提供する。

2. 研究の進捗状況

先に申請者らは、光合成膜のエネルギー変換系で行われているポルフィリン色素誘導体の距離と配向を制御した効率の良い電子移動システムをリポソーム膜系ならびに電極上でモデル的に作成した。また、最近、光合成細菌のアンテナ系タンパク質およびクロロフィル色素誘導体を用いて光合成細菌と類似のアンテナ系色素

複合体を再構成した。そして、その複合体を脂質二分子膜中ならびに電極基板上で安定に構築できることがわかった。そこで、本研究では、これらの知見をもとに光合成細菌あるいは植物の諸種のアンテナ系膜タンパク質およびそのモデルポリペプチドを精密合成あるいはバイオテクノロジーの手法を用いて調製し、基板上に半導体ならびにチップテクノロジーを駆使して高効率な光エネルギー変換機能をもつ色素分子複合体のナノデバイス化を行った。そして、「電気化学」および「ATR(全反射)の計測システムおよびレーザー分光を用いて構成色素間のエネルギーならびに電子伝達の機能を検討した。また、AFM(原子間力顕微鏡)観察ならびにX線解析の結果と合わせて、その膜タンパク質/色素複合体の動的構造と機能との相関を把握し、高効率な光捕集ならびに光電変換機能をもつナノバイオデバイス開発への重要な指針の提案を試みている。

一方、光合成色素であるクロロフィル誘導体ならびにそのアンテナ色素複合体をTiO₂上に組織化し、光増感作用をもつ人工光合成色素複合体の太陽電池(DSSC)への展開の検討を行っている。

3. 現在までの達成度

① 当初の計画以上に進展している。
(理由)先に申請者らは、光合成膜のエネルギー変換系で行われているポルフィリン色素誘導体の距離と配向を制御した効率の良い電子移動システムをリポソーム膜(脂質二分子膜)系ならびに電極上でモデル的に検討し要素技術の蓄積があった。また光合成細菌のアンテナ系タンパク質を生物工学的に改変

する手法に成功できたために、基板系への配向を制御したタンパク質複合体ならびにモデル複合体の再構築が可能になった。そのため、それらの複合体を脂質二分子膜中ならびに電極基板上で安定に構築できることがわかった。

4. 今後の研究の推進方策

昨年に続いて光合成膜構造を模した階層的組織体を巧みに構築し、基板上で高効率な光電変換機能をもつタンパク質色素複合体のナノバイオデバイスの開発を目指す。特に、光合成の光捕集機能をもつ人工光合成アンテナ系タンパク質を用いる色素増感太陽電池 (DSSC) などのデバイスは、近赤外領域まで太陽光を有効利用ができ、低コストで光電変換効率の高いナノデバイス開発への新たな展開が期待される。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 26 件)

- ① A. Sumino, T. Dewa, M. Kondo, T. Morii, H. Hashimoto, A. Gardiner, R. Cogdell, and M. Nango, "Selective Assembly of Photosynthetic Antenna Proteins into a Domain-Structured Lipid Bilayer for the Construction of Artificial Photosynthetic Antenna Systems: Structural Analysis of the Assembly using Surface Plasmon Resonance and Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, **27**, 1092-11099 (2011). (査読有)
- ② I.Oda, M. Iwaki, D. Fujita, Y. Tsutsui, S. Ishizuka, M. Dewa, M. Nango, T. Kajino, Y. Fukushima, and S.Ito Photosynthetic Electron Transfer from Reaction center Pigment-Protein Complex in Silica Nanopore, *Langmuir* **26**, 13399-13406 (2010). (査読有)
- ③ H. Oikawa, S. Fujiyoshi, T. Dewa, M. Nango and M. Matsushita "How Deep Is the Potential Well Confining a Protein in a Specific Conformation? A Single-Molecule Study on Temperature Dependence of Conformational Change between 5 and 18 K" *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4580 (2008). (査読有)
- ④ T. Ochiai, M. Nagata, K. Shimoyama, M. Amano, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Immobilization of Porphyrin Derivatives with a Defined Distance and Orientation onto a Gold Electrode Using Synthetic Light-Harvesting α -Helix Hydrophobic Polypeptides", *Langmuir* **26**, 14419-14422 (2010). (査読有)
- ⑤ S. Ishigure, T. Joke, Y. Takeuchi, K. Kuzuya, T. Mitsui, S. Ito, Y. Kondo, S. Kawabe, M.

Kondo, T. Dewa, K. Yamashita, H. Mino, S. Itoh, and M. Nango, "Peroxide Decoloration of CI Acid Orange 7 Catalyzed by Manganese Chlorophyll Derivatives at the Surfaces of Micelles and Lipid Bilayers", *Langmuir* **26**, 7774-7782 (2010). (査読有)

[学会発表] (計 32 件)

- ① Mamoru Nango, "Bio-inspired Design of Artificial Photosynthetic Antenna Complexes for Harvesting Organic Solar Cells " " Recent Advances in Nano-Micromechanics of Materials", Northwestern University, May 24-25, 2010
- ② Mamoru Nango, "Artificial photosynthetic antenna complex and development of nanobiodevices ;Self-assembly of light-harvesting antenna complex onto substrates" "Biopolymer symposium, Japan polymer society meeting", Tokyo University, July 28-29, 2010.
- ③ Mamoru Nango and Hideki Hashimoto, Self-assemblies of light-harvesting complexes and its synthetic model complex on electrodes for construction of an artificial photo-energy conversion system", "The satellite meeting of the 15th International congress of photosynthesis", Tianjin, China, Aug. 18-22, 2010

[図書] (計 4 件)

- ① M. Nango, M. Nagata, K. Iida, T. Dewa, "Assembly of Bacteriochlorophyll a Complexes Using Light-harvesting Polypeptide from Photosynthetic Bacteria and Its Model Synthetic Polypeptides", "BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films", K. Ariga, H. S. Nalwa eds., (ASP), Vol. 2, Chap. 6, pp.177-198, (2009)
- ② K. Iida, T. Dewa, *M. Nango, "Assembly of Bacterial Light Harvesting Complexes on Solid Substrates", "The Purple Photosynthetic Bacteria", C.N. Hunter, F. Daldal, M. C. Thurnauer, J. T. Beatty eds., (Springer, Dordrecht), Vol. 28, Chap. 43, pp. 861-875 (2008)