

平成 22 年 4 月 1 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550173

研究課題名（和文）人工キノンプールを用いた光合成物質変換系の構築

研究課題名（英文） Construction of molecular systems for photosynthetic chemical conversion by artificial quinone pools

研究代表者

永田 央 (NAGATA TOSHI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：40231485

研究成果の概要（和文）：

光合成で重要な役割を果たすキノンプールを人工分子で模倣し、それと関連する電子移動反応・光反応について研究した。まず、ベンズアミドを基本骨格とするキノンプール分子の合成方法を確立した。そして、この骨格を用いて、内部にポテンシャル勾配を持つキノンプール・直鎖状キノンプールなど新しいキノンプール分子の合成に成功した。さらに、ニトロキシドと組み合わせることで、アルコールを電子源とするキノンの還元成功した。

研究成果の概要（英文）：

We synthesized new molecules that mimic the functions of biological quinone pools, which are essential components in photosynthesis. We also studied electron transfer reactions and photochemical reactions that are related to the quinone pools. The specific achievements are as follows: (1) we established new synthetic methods for building artificial quinone pools that have oligo(benzamide) frameworks, (2) we synthesized new artificial quinone pools that have internal potential gradients and linear arrangements of quinones, and (3) we found new photochemistry in which quinones can be converted to hydroquinones with alcohols as the electron donor.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2008年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・生体関連化学

キーワード：生物有機化学・人工光合成

1. 研究開始当初の背景

植物の光合成は、地球上のエネルギー問題をきわめて根本的なレベルで解決した唯一の成功例である。過去20年の間に、光合成

に関するわれわれの生物学的知識は飛躍的に増大した。しかしながら、光合成におけるエネルギー変換の仕組みを真に理解し、それをわれわれの手中に収めるには、分子を基盤

とする物理・化学的なアプローチが必須である。1つの有効なアプローチは、光合成の機能を部分的に模倣するモデル化合物を合成し、その挙動を詳細に研究することである。特に、光合成の重要な過程の一つである「キノンプール」は、光反応を用いて物質生産を行うためのヒントを含んでおり、重要な研究対象である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、光合成キノンプールを人工分子で模倣し、その光化学的性質について研究することによって、光合成型物質変換の新しい手法に対して設計指針を提供することである。

3. 研究の方法

- (1) キノンプールの合成経路の確立。人工キノンプールは枝分かれ分子を用いて合成するが、合成経路は煩雑になりがちである。骨格構造の検討や各反応条件の最適化によって、大量合成が可能な経路を確立する。
- (2) 異なるキノンを持つキノンプールの合成。人工キノンプールの異なる位置に異なるキノンを導入し、電子移動をよりよく制御する。
- (3) キノンプールの動作メカニズムの検討。特に、キノンをヒドロキノンに変換する際の電子ドナーについて検討する。
- (4) 二重機能化キノンプールの合成。キノンプールはキノン/ヒドロキノンの化学変換で電子を蓄積・放出するが、この反応と共役して別の酸化還元反応が駆動できることが好ましい。このため、酸化反応・還元反応の触媒と一体化したキノンプールを合成し、その光反応について調べる。

4. 研究成果

(1) (キノンプールの合成経路の確立) 研究開始当初は、キノンプールの基本骨格はベンジルエーテル結合で構成されていた。この骨格は合成上の制約が大きく、特にキノンの結合様式の自由度が小さかった。また、反応収率の向上にも限界があった。このため、アミド結合で構成される新しい骨格を考案し、合成に成功した(図1)。この合成においては、異なる官能基に互いに直交する保護基を導入しておくことが鍵となっており、より複雑な分子への適用が可能である。この成果により、キノンプール合成の自由度が飛躍的に増し、興味深いデザインを実現する可能性が開けた。

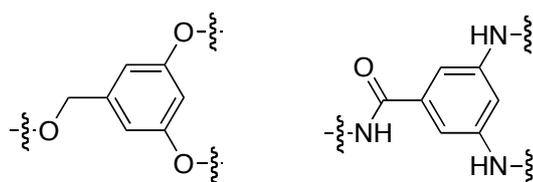


図1 2種類のキノンプール基本骨格。左：ベンジルエーテル型、右：ベンズアミド型。

(2) (異なるキノンを持つキノンプールの合成) (1)の成果により、分子内の異なる位置に異なるキノンを結合させることができるようになった。この手法を用いて、異なる酸化還元電位を持つキノンをキノンプール分子の特定の位置に結合させることに成功した(図2)。この際、異なるキノンの光反応を区別して追跡するため、キノン骨格にNMR ハンドルとなるフッ素原子を導入した。得られたキノンプール分子は、複雑な骨格を持つにも関わらず、 ^{19}F NMR で異なるキノンを明確に区別して観測することができた。この成果は、キノンプール中で異なるキノンの挙動を個別に追跡する手法として初めてのものである。

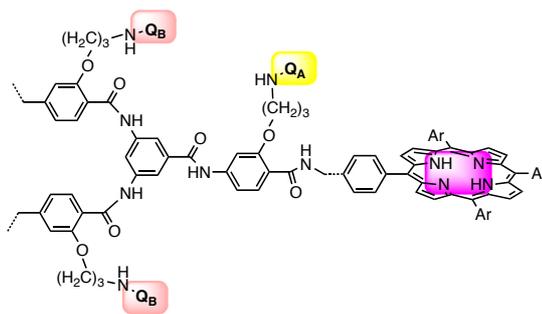


図2 2種類のキノンを持つキノンプール分子。

(3) (電子ドナーとしてアルコールを用いる光反応の開発) 研究開始当初は、キノンプール中のキノンをヒドロキノンに変換するための電子ドナーとしてはチオフェノールを用いていた。しかし、光合成型物質変換として一般性を高めるためには、より広範囲の物質を電子ドナーとして活用できることが望ましい。この観点から、アルコールを電子ドナーとしてキノンをヒドロキノンに変換する光反応系を新たに開発した(図3)。この反応の鍵はニトロキシラジカル(TEMPO)である。ポルフィリン・キノンの光励起電子移動によってポルフィリンのカチオンラジカルが生成し、これがTEMPOを一電子酸化してオキソアンモニウムカチオンを生成する。このオキソアンモニウムカチオンがアルコールを酸化することで、間接的にアルコールを電子源としてキノンの還元を行うことができる。さらに、ポルフィリンの酸化電位を系統的に変化させると、反応の初

期速度がベル型の依存性を示すことを見いだした。この光反応系は、ポルフィリン・キノンの光合成型電子移動と酸化反応が共役する反応として初めてのものである。

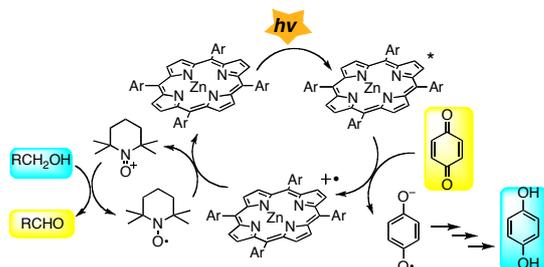


図3 ポルフィリン・キノンの三元系によるアルコールの光酸化反応。

(4) (二重機能化キノンプールの合成) (1)で確立したキノンプールの合成経路を用いて、(3)で使用した酸化触媒であるニトロキシラジカルをキノンプールに組み込む目的で、TEMPO・ポルフィリン・キノンプールの三元系分子を合成した(図4)。対照化合物としてTEMPO・ポルフィリン、ポルフィリン・キノンをそれぞれ合成して光物性を比較したところ、ポルフィリンの一重項励起状態はTEMPOによっては消光を受けないことがわかった。一方、三元系分子のキノンはチオフェノールの存在下でヒドロキノンに変換できることがわかった。残念ながら、アルコールを電子源としてキノンをヒドロキノンに変換することには成功しなかった。この原因は、TEMPOの触媒再生が巨大分子に組み込まれた状態では円滑に進行しない点にあると考えられる。将来は、TEMPOの触媒再生経路を組み込んだ分子設計が必要である。

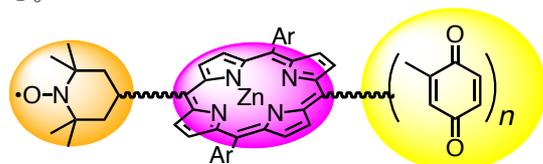


図4 TEMPO・ポルフィリン・キノンプール分子。

(5) (キノンプールの高機能化のための新規触媒の開発) キノンプールが真価を発揮するためには、還元型のヒドロキノンからキノンに戻る反応と別の還元反応が共役して起きる必要がある。このための還元反応の触媒候補として、コバルト錯体の合成と電気化学的性質の検証を行った。2価のコバルト錯体は置換活性であるため、意図しない配位子置換を防ぐため、二種類の配位子を共有結合で結んだ配位子を開発した。この配位子は、2価の単核コバルト錯体を選択的に生成できる(図5)。さらに、この配位子を用いて、ポルフィリンとの複合化合物を合成することにも成功した(図6)。これらの化合物は、

配位子置換を起こしやすい第一遷移金属の利用法として、新しい分子設計原理を提示するものである。

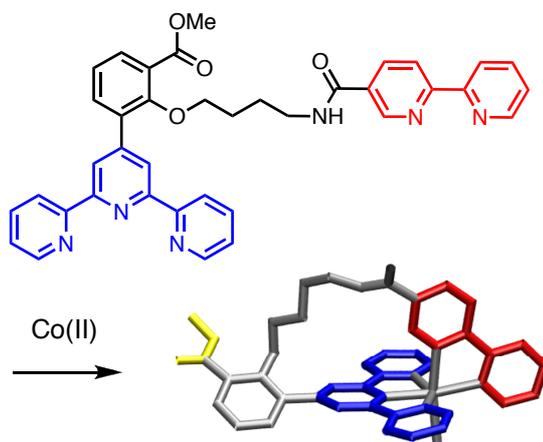


図5 二成分連結型配位子を用いた錯体合成。

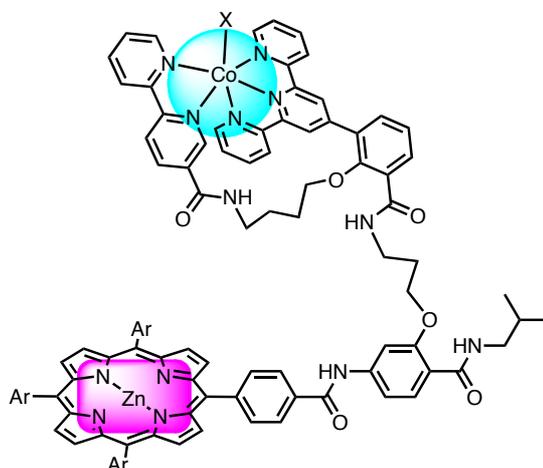


図6 ポルフィリン・コバルト錯体複合分子。

5. 主な発表論文等

(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10件、すべて査読あり)

- "Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes," Hiroki Kon and Toshi Nagata, *Inorganic Chemistry*, **48**, 8593-8602 (2009).
- "Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer," Toshi Nagata, Yoshihiro Kikuzawa, Takayuki Nagasawa and Suleyman I. Allakhverdiev, *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, **34**, 505-508 (2009).
- "Photooxidation of Alcohols by a Porphyrin/Quinone/TEMPO System," Takayuki Nagasawa, Suleyman I. Allakhverdiev, Yoshifumi Kimura, Toshi Nagata, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 174-180 (2009).

- (4) "Hydrogen Photoproduction by Use of Photosynthetic Organisms and Biomimetic Systems," Suleyman I. Allakhverdiev, V. D. Kreslavski, V. Thavasi, Vyacheslav V. Klimov, Toshi Nagata, Hiroshi Nishihara, B. Andersson, S. Ramakrishna, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 148-156 (2009).
- (5) "Non-catalytic O₂ evolution by [(OH₂)(Clterpy)Mn(μ-O)₂Mn(Clterpy)(OH₂)]³⁺ (Clterpy = 4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine) adsorbed on mica with Ce^{IV} oxidant," Hirosato Yamazaki, Toshi Nagata and Masayuki Yagi, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 204-209 (2009).
- (6) "Electrogenic reactions on the donor side of Mn-depleted photosystem II core particles in the presence of MnCl₂ and synthetic trinuclear Mn-complexes," Vasily N. Kurashov, Suleyman I. Allakhverdiev, Sergey K. Zharmukhamedov, Toshi Nagata, Vyacheslav V. Klimov, Alexey Yu. Semenova and Mahir D. Mamedov, *Photochemical & Photobiological Sciences*, **8**, 162-166 (2009).
- (7) "Reconstitution of the Water-Oxidizing Complex in Manganese-depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Mn Complexes: a Fluorine-19 NMR Study of the Reconstitution Process," Toshi Nagata, Sergei K. Zharmukhamedov, Andrey A. Khorobrykh, Vyacheslav V. Klimov, Suleyman I. Allakhverdiev, *Photosynthesis Research*, **98**, 277-284 (2008).
- (8) "Reconstitution of the Water-oxidizing Complex in Manganese-depleted Photosystem II Preparations Using Synthetic Binuclear Mn(II) and Mn(IV) Complexes: Production of Hydrogen Peroxide," Toshi Nagata, Takayuki Nagasawa, Sergei K. Zharmukhamedov, Vyacheslav V. Klimov, Suleyman I. Allakhverdiev, *Photosynthesis Research*, **93**, 133-138 (2007).
- (9) "Synthesis and Electrochemistry of Co(III) and Co(I) Complexes Having C₅Me₅ Auxiliary," Takayuki Nagasawa and Toshi Nagata, *Biochimica and Biophysica Acta*, **1767**, 666-670 (2007).
- (10) "An Approach towards Artificial Quinone Pools by Use of Photo- and Redox-active Dendritic Molecules," Toshi Nagata and Yoshihiro Kikuzawa, *Biochimica and Biophysica Acta*, **1767**, 648-652 (2007).

[学会発表] (計 19 件)

- (1) Toshi Nagata, "Building Photosynthesis from Artificial Molecules: Quinone Pool and Neighborhood," 10th International Global-COE Workshop — Recent Progress in Porphyrin-related Chemistry, 2010 年 2 月 19 日,

九州大学伊都キャンパス

- (2) 永田 央, 「ポテンシャル勾配を持つポルフィリン結合単分子キノンプールの合成と溶液内構造」、第 5 9 回錯体化学討論会、2009 年 9 月 26 日、長崎大学

- (3) Hiroki Kon, "One-dimensional, Single-Molecular Quinone Pools Containing Porphyrins and Co(II) Complexes as Auxiliary Groups," International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2009 年 7 月 5 日, ガトーキングダム札幌

- (4) Toshi Nagata, "Single-Molecular Quinone Pools: An Approach toward Photosynthetic Energy Conversion from Organic Chemistry," International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2009 年 7 月 5 日, ガトーキングダム札幌

- (5) Masahiro Kawao, "One-Dimensional, Single-Molecular Quinone Pools Containing Porphyrins as Auxiliary Groups," International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds, 2009 年 7 月 6 日, ガトーキングダム札幌

- (6) Toshi Nagata, "Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer," IUMRS International Conference in Asia, 2008 年 12 月 11 日, 名古屋国際会議場

- (7) Toshi Nagata, "Single-Molecular Quinone Pools: An Approach toward Photosynthetic Energy Conversion from Organic Chemistry," Photosynthesis in the Global Perspective, 2008 年 11 月 29 日, インドール (インド)

- (8) 永田 央, 「ポルフィリンを光受容体とする三元系キノンプールの合成と光反応」、第 5 8 回錯体化学討論会、2008 年 9 月 21 日、金沢大学角間キャンパス

[その他]

ホームページ <http://licht.ims.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

永田 央 (NAGATA TOSHI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・准教授

研究者番号：40231485

(2) 研究分担者

長澤 賢幸 (NAGASAWA TAKAYUKI)

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター・助教

研究者番号：70730129

(H19 年度)