

令和 5 年度 奈良女子大学研究推進プロジェクト経費研究報告書

奈良女子大学長 殿

研究代表者

所属・職 研究院工学系・助教

氏 名 庄司 淳

本年度の交付を受けた研究推進プロジェクト経費について、下記のとおり報告いたします。

申請区分	<input type="checkbox"/> (A) 多様な人材の協働による研究
	<input checked="" type="checkbox"/> (B) 一般研究
研究課題	光合成の反応中心をモデルとした人工スペシャルペアの開発

1. プロジェクトの成果 (研究推進プロジェクト経費が交付された期間に、この研究によって得られた新たな知見等の成果を、申請書の「研究目的、研究計画・方法」に対応させて記載すること。また、支出内訳との関係についても記載すること。)

2 ページ以内で記載してください。

【研究目的】

人類が抱えるエネルギー問題を解決する上で、太陽光をエネルギー源とする研究が盛んに行われている。光合成は地球上で最も優れたエネルギー変換システムの一つであり、生物のような分子システムを人工的に構築することは重要である。光合成生物の反応中心では、クロロフィル色素(葉緑素)がタンパクによって適切な位置に固定され、**スペシャルペア**と呼ばれる**二量体**を形成している。本研究では、クロロフィルのような環状テトラピロールを基本骨格とした合成ポルフィリン化合物を用い、金属錯体との配位結合によってポルフィリンを二量化したスペシャルペアのモデル系を構築することを目的とした。

【研究方法】

本研究では、ポルフィリン二量体の合成と構造・光物性評価を行い、その構造と機能を明らかにした。ポルフィリン二量体の形成とX線構造解析のための結晶を得やすい分子設計を次のように考えて行なった。(1)配位構造が柔軟な希土類錯体を連結部位に用いる。(2)ポルフィリン色素に希土類イオンと配位結合を形成するホスフィンオキシド基(P=O)を置換基として導入する。合成したポルフィリン二量体の構造を単結晶X線構造解析で評価し、光物性を分光測定(紫外可視吸収・発光スペクトルなど)で評価した。

【研究結果】**①ポルフィリン二量体の合成**

(1)ポルフィリン色素の合成: ピロールを出発物質として、2段階の反応でジフェニルポルフィリンを合成した。2つのメソ位を臭素化し、続いてパラジウム触媒を用いてジフェニルホスフィンオキシドとカップリングさせることでホスフィンオキシド基を2つ有するフリーベースポルフィリン(H₂-PorPO)を合成した。また、ポルフィリン環内に亜鉛イオンを挿入した化合物(Zn-PorPO)も合成した。化合物は核磁気共鳴、紫外可視吸収、質量分析で同定した。

(2)希土類錯体の合成: アニオン配位子としてヘキサフルオロアセチルアセトナート(hfa)をもつ希土類錯体はホスフィンオキシド基を有する化合物と八配位型の錯体を形成しやすく、単結晶が得られやすい傾向にある。既報に従い、希土類塩とhfaを錯形成させ、H₂-PorPOを配位結合で架橋するための希土類錯体[Ln(hfa)₃(H₂O)₂] (Ln = Yb or Lu)を合成した。

(3)ポルフィリン二量体の合成：合成したフリーベースポルフィリン(H₂-PorPO)と希土類錯体 [Ln(hfa)₃(H₂O)₂]を有機溶媒中で混合して20℃で静置することで、希土類錯体で架橋されたフリーポルフィリン二量体([Ln₂(hfa)₆(PorPO)₂]、図1)が得られた。一方、亜鉛ポルフィリン(Zn-PorPO)と希土類錯体を混合した場合には、Zn-PorPOのホスフィンオキシド基が希土類錯体との配位(P=O⋯Yb)よりもZn-PorPOの中心亜鉛との配位(P=O⋯Zn)が生じやすく、Zn-PorPOのオリゴマーを形成することが紫外可視吸収スペクトルによる評価から示唆された。

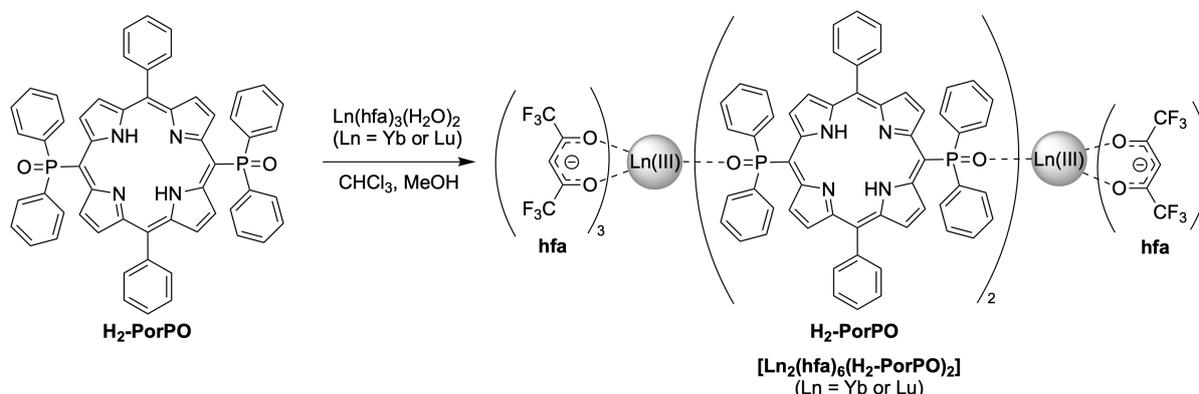


図1. [Ln₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂] (Ln = Yb or Lu)の合成。

②ポルフィリン二量体の分子構造評価

[Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]の単結晶X線構造解析から、H₂-PorPOのホスフィンオキシド基がYb(III)に配位していることがわかった。さらに、2つのH₂-PorPO分子は2つのイッテルビウム錯体(Yb(hfa)₃)によって架橋された構造であることがわかり、原子レベルでの構造が明らかになった。分子内の2つのポルフィリン間距離は3.46 Åであり、π-π相互作用していることも示唆された。また、2つのYb(III)はともにhfa配位子の酸素原子が6つとホスフィンオキシド基の酸素原子が2つ配位した8配位構造であることも明らかになった。

合成で得られた2つの錯体 ([Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]と[Lu₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂])の粉末X線回折(PXRD)は [Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]の単結晶X線構造解析データと一致していることがわかった。これらの結果と元素分析から、H₂-PorPOと[Ln(hfa)₃]から構成される錯体の粉末は他の構造を含まず、ポルフィリン二量体構造 [Ln₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂](Ln = Yb or Lu)が定量的に形成されることがわかった。

③人工スペシャルペアの光機能評価

紫外可視吸収スペクトル測定から、トルエン中の[Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]とH₂-PorPOを比較した。単量体のH₂-PorPOはSoret帯と最長波長のQ帯の吸収極大をそれぞれ426 nmと656 nmに示した。一方、[Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]はそれぞれ419 nmと664 nmに示したことから、Soret帯は短波長シフトし、Q帯は長波長シフトしていることがわかった。また、[Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]のSoret帯はH₂-PorPOよりもブロードであった。したがって、[Yb₂(hfa)₆(H₂-PorPO)₂]はトルエン溶液中でも錯体内でポルフィリンがπ-π相互作用していることが示唆された。希土類錯体を連結部位に用いることで、ポルフィリンがπスタックした二量体を形成できることから、光合成スペシャルペアのモデル系の構築に有用であることが期待される。

【支出内訳との関係】

目的の化合物を合成するための実験機器としてリフラックス用冷水循環装置を購入した。また、有機合成・錯体合成実験のための試薬・ガラス器具・実験用消耗品を購入した。目的化合物の結晶を作製するためにクールインキュベーターを購入した。

2. プロジェクト成果の発表

(論文名, 発表者, 発表雑誌等, 巻・号, 発表年等)

論文投稿に向けて準備中

3. 支 出 内 訳						
備 品 費		消耗品費	旅 費	謝金等	その他	計
品 名	金 額					
リフラックス用 冷水循環装置 EYELA ACE-20 00	184,195 円	381,610円	0円	0円	0円	750,000円
クールインキ ュベーター アズワン A120 1	184,195 円					