

Title	光合成初期過程のモデル化合物 : 合成と性質
Author(s)	西谷, 新二
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/33358
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

氏名・(本籍)	にし 西	たに 谷	しん 新	じ 二
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	5972	号	
学位授与の日付	昭和58年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科 有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	光合成初期過程のモデル化合物 —合成と性質—			
論文審査委員	(主査) 教授	三角 荘一		
	(副査) 教授	村田 一郎	教授	花房 昭静 教授 又賀 昇

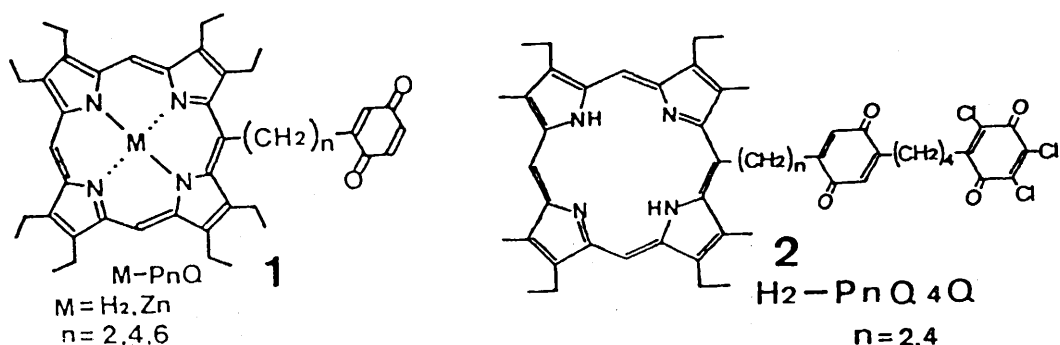
論 文 内 容 の 要 旨

光合成の初期過程においては、アンテナクロロフィルと呼ばれる数100個のクロロフィル分子に吸収された光のエネルギーが反応中心部のクロロフィル二量体に伝達され、続いて反応中心クロロフィルからフェオフィチン(クロロフィルからMgの離脱したもの)を経て近傍に存在するキノン類への電子移動が起こり安定な電荷分離が達成される。この電荷分離はクロロフィルの励起一重項状態から起こったものであり、生体系以外では達成されていない。このような機能が生体系でのみ発揮されるのは反応中心付近で電子伝達を司る発色団が蛋白により固定され限られた配置をとっているためと考えられているが、それらの構造に関する詳細は殆どわかっていない現状である。そこで反応中心クロロフィルのこの機能に着目して、適当なモデル化合物を用いて、分子レベルでその機能を再現し、それによって生体機能の特質を理解したいと考えた。

まずポルフィリン環からキノン環への電子移動に関する知見を得るため、オクタエチルポルフィリンとp-ベンゾキノンを長さの異なるメチレン鎖でつないだモデル化合物1 (M-PnQ; M=H₂, Zn; n=2, 4, 6) を合成した。

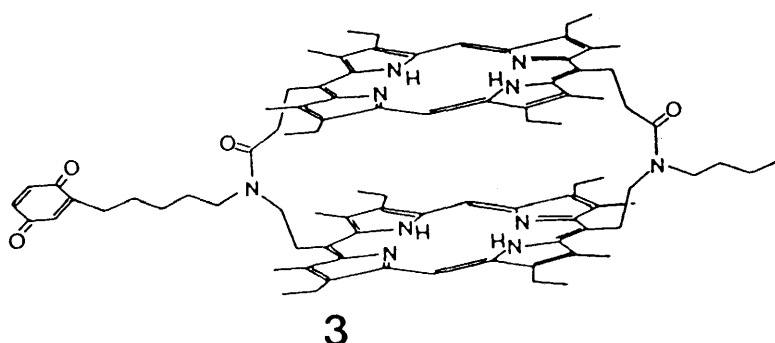
蛍光スペクトルの測定により、1ではMがH₂, Znのいずれの場合も、またnの数にかかわらずPからQへ効率のよい電子移動が起こっていることがわかった。またピコ秒ホトリシスの結果、励起一重項からの電子移動に基づくCT状態が生体外で初めて観測された。

次に、生体系と同様な多段階の電子移動とさらに安定な電荷分離の達成を意図して、ポルフィリンに酸化還元電位の異なる二種のキノン環を直列につないだ化合物2 (H₂-PnQ₄Q'; n=2, 4) を合成した。この化合物についてもM-PnQと同様、蛍光スペクトルの測定から、PからQあるいはQ'へ効



率的な電子移動が起こっていることがわかったが、その程度がH₂-PnQに比べると大きいことから、PからQへの電子移動に対し第二のキノン環Q'が重要な役割を果していることが明らかになった。

さらに反応中心クロロフィルと、その近傍に存在するキノン類との分子集団に着目して、積層型ポルフィリンとp-ベンゾキノとを分子内に有するモデル3を合成した。



論文の審査結果の要旨

西谷新二君の研究は、緑色植物あるいは光合成細菌が太陽エネルギーを利用して有機物を合成する光合成の種々の過程のうち、研究が非常に遅れていた初期過程に関するものである。西谷君は研究困難な生体系を簡素化したモデル化合物を合成して、生体系と比較することにより生体系の機構を探るという有機合成化学的アプローチを用いて研究を行なった。

まず、光合成の反応中心におけるポルフィリン、キノンが励起状態で安定な電荷分離が起ることを系統的に調べるモデルとして、オクタエチルポルフィリンとp-ベンゾキノンを種々の長さのメチレン鎖で結んだ化合物(1)を合成し、種々の物性測定を行なった。励起状態における電荷移動の動的挙動の研究には蛍光スペクトル及びピコ秒分光法を用いた。その結果、このモデルでは励起一重項状態で電荷移動が起ること及びメチレン鎖長が長くなるとともに分離した電荷の寿命も長くなることを見

出した。すなわち、一重項状態における電荷移動を観察したのは生体系以外では初めての例であり、多くの他のモデル化合物に較べて電荷移動の研究に適していることを示した。

さらに、西谷君は生体系にみられる多段階の電子移動と安定な電荷分離達成のためのモデルとして、ポルフィリン環に酸化還元電位の異なる二種類のキノン環を長さの異なるメチレン鎖で直列に結んだ化合物(2)を、非常に長く、そして巧みな合成経路で合成した。化合物(2)の蛍光スペクトル強度は化合物(1)よりも消光されて小さくなっており、電子移動の効率が良いことを示唆している。また、ピコ秒分光の予備実験によれば、2段階の電子移動が起った後、10ns以上というかなり長寿命のポルフィリンカチオンの存在を観察するという見事な結果を得て、このモデル化合物が分子設計の予想通りの適性をもつことを示した。第3のモデル化合物シクロファン型ポルフィリン二量体-キノンも合成し、現在物性検討中である。

以上のように西谷君の研究は、光合成初期過程の機構研究に用いるモデル化合物を実に巧みに設計し、合成したこと、及び生体系に類似した励起状態電荷移動と安定な電荷分離を観察したものであって、光合成生体系の機構研究に果した貢献は非常に大きなものであって、理学博士論文として十分価値あるものと認める。