

【分子研・総研大体験入学に参加をご検討中の皆様へ】

このテキストは、過去の体験入学の際に永田グループに配属された方にお配りしたものです。今年も似たような内容を予定していますが、配属予定の方が決まってから（学年や希望などに合わせて）具体的にテーマを考え直しますので、実験内容はこれと全く同じではありません。御理解よろしく申し上げます。

分子研によろこそ！

1. はじめに

分子スケールナノサイエンスセンター・永田グループでは、「人工分子を使って光合成系を組み立てる」という研究に取り組んでいます。

実際の研究は、ある機能を期待して分子を設計して、それを合成化学のテクニックを駆使して実際に合成し、できた分子がどのような性質を持つかを調べる、という作業の繰り返しです。この繰り返しの中から、人工分子で光合成系を組み立てるのに必要なノウハウが少しずつ明らかになってきます。

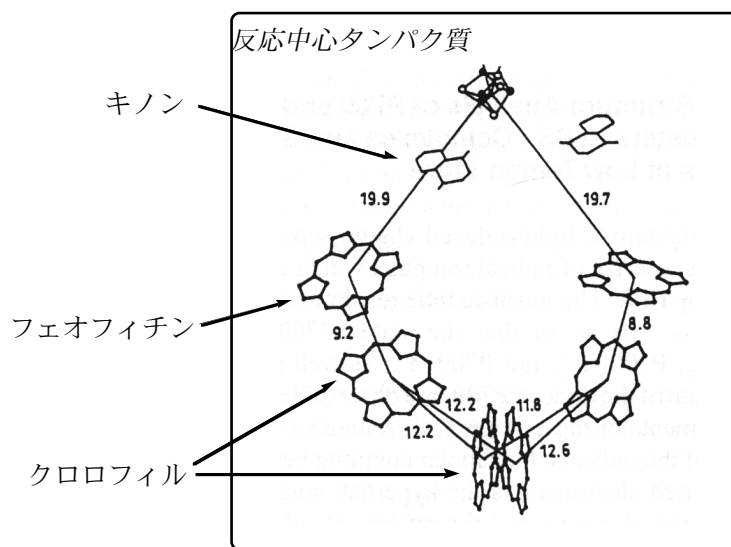
今回の体験入学では、光合成の最も重要な初期過程である「光励起電子移動」を起こす分子を合成してみます。2日間の短い体験ですが、私たちが普段どんなことを実験室でやっているのか、どんなことに一喜一憂しているのか、というのを垣間見ていただけたらと思います。

実験を一通りやってみるだけでも十分な体験なのですが、せっかく研究所まで来たのに手ぶらで帰ってもらうのももったいない話なので、このテキストを作ってみました。今回の実験の背景、合成に使う化学反応、実験手法などの解説が書いてあります。2日間の中に、すみずみまで理解する必要はありません。重要なことは当日に全部説明するので、予習する必要もありません。むしろ、実験が終わった後で、疑問に感じたことや興味を持ったことを自分で勉強したいと思った時に、手がかりとして活用していただければと思います。

それでは、始めましょう。

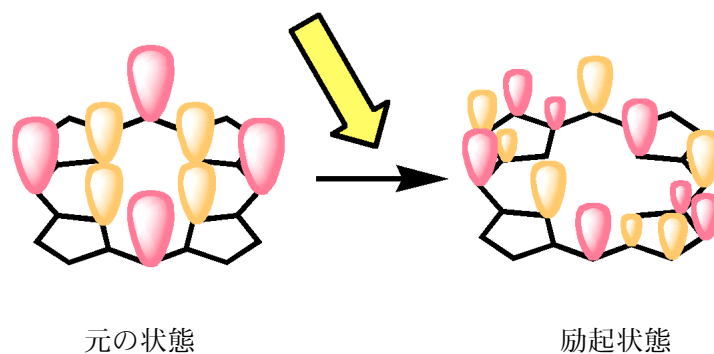
## 2. 光合成のしくみ

植物の光合成は、たくさんの過程が複雑にからみ合った巧妙なシステムです。その中でもとりわけ重要で興味深いのは、光エネルギーを吸収する過程です。天然の光合成系では、この過程に「クロロフィル（葉緑素）」という分子と、「キノン」という分子が関わっています。「光合成反応中心」と呼ばれるタンパク質複合体の中にこれらの分子が埋め込まれ、光エネルギーの獲得のために働いているのです。



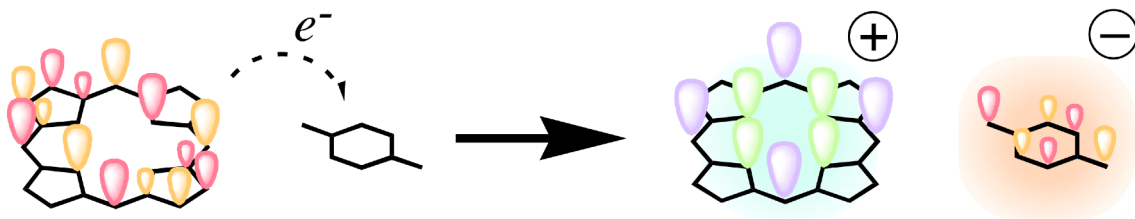
反応中心タンパク質の中に埋め込まれた分子の配置図。フェオフィチンはクロロフィルの仲間で、クロロフィルの中心に結合しているマグネシウムが外れたもの。  
(Witt et al. 1995)

それでは、これらの分子に光が当たると何が起こるのでしょうか。まず最初に、クロロフィル（図の一番下にある2枚重ねのもの）が光を吸収して、普通よりもエネルギーの高い状態になります。この状態は、分子の中の電子が普通とは違う配置になっているもので、「**励起状態**」と呼ばれます。



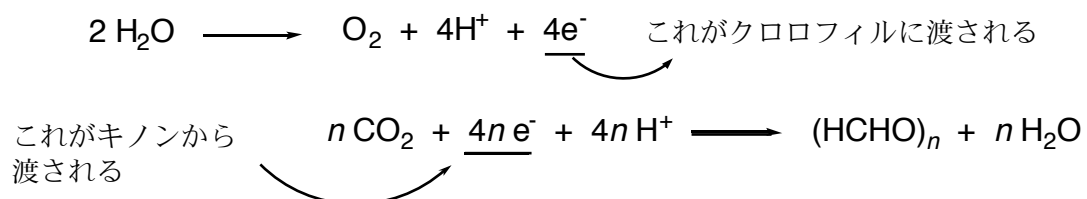
補足説明：あらゆる分子は原子核と電子からできていて、電子はある決まった確率で分子内に分布しています。量子力学の定めるところによると、電子は分子内のどんな場所にも自由に分布できるわけではなく、原子核の位置＝分子の形が決まると取りうる分布も決まってしまう。普通は、電子は分子全体のエネルギーが一番低くなるような分布をとっていますが、光のエネルギーを吸収すると、吸収したエネルギーの量に応じて高いエネルギーの分布をとれるようになります。これが「励起状態」です。

さて、励起状態の分子は、普通の分子よりも高いエネルギーを持っているため、普通の分子ではできない化学反応が可能になります。光合成反応中心では、クロロフィルの励起状態から電子が1つ飛び出し、他のクロロフィルやフェオフィチンを経由して、キノンに渡されます。光でできた励起状態からの電子移動なので、「光励起電子移動」といいます。



( $e^-$  は電子を表します。)

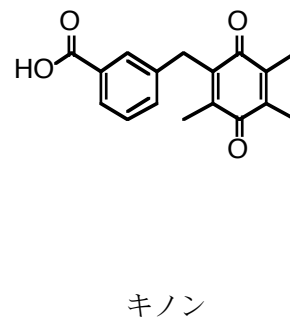
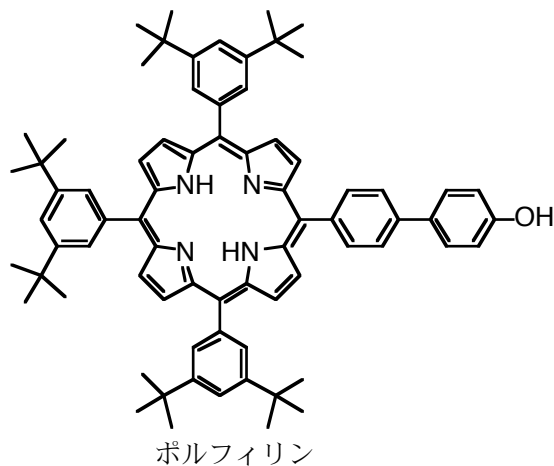
この一連の過程を経て、反応中心には「電子が一つ足りないクロロフィル」と「電子を一つ余分に持ったキノン」ができたこととなります。ここから先にもとても複雑な過程が存在するのですが、最終的には、クロロフィルが失った電子は水分子から引き抜かれ、水は酸化されて酸素になります。また、キノンが得た電子は二酸化炭素に渡され、二酸化炭素は還元されて糖になります。これが、植物の光合成の全反応です。



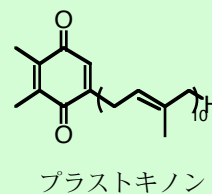
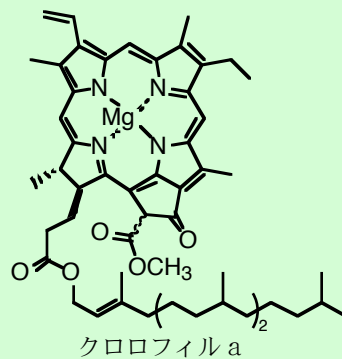
### 3. どんな分子をつくるか

今回の体験入学では、1つの分子で光励起電子移動を実現するものを作ってみます。光合成反応中心の一番単純なモデルだと言えます。光合成反応中心では、タンパク質の中の決まった位置にクロロフィルやキノンが埋め込まれていますが、人工分子で「決まった位置に埋め込む」というのを実現するのはとても難しいので、ここではクロロフィルとキノンを直接共有結合でつないでしまいます。

クロロフィルのモデルとして、人工分子である**ポルフィリン**の一種を使います。天然から抽出したクロロフィルを使って実験することもできますが、人工分子の方が安定で取り扱いやすい上に、実験上都合のいいように構造を変えられる利点があります。キノンも人工分子を使います。



ちなみに、植物が使っている分子は下の通り。



## 4. 実験の手順

実験は3段階で行います。

- (1) 合成反応の仕込み（1日目）
- (2) 生成物の取り出し・精製（2日目）
- (3) 性質の測定（2日目）

細かいことは当日に実際に実験をしながら説明しますが、大まかな流れだけここに書いておきます。

### (1) 合成反応の仕込み

前ページに書いたポルフィリン、キノンはこちらで用意してあります。また、合成反応を進行させるために他の補助試薬（縮合剤）を使います（「5. 実験の解説」参照）。これらを適当な量比で混ぜると、反応が始まります。

1日目の終わり頃に、反応がどの程度進行しているかチェックしてみます。「薄層クロマトグラフィー (TLC)」という方法を使います。

### (2) 生成物の取り出し・精製

合成反応が進むと、試験管の中には求める化合物の他に、未反応の出発原料、縮合剤やその変化したもの、望まない反応でできてしまった不純物などが含まれています。この混合物から求める化合物を取り出す操作をします。まず、水・弱い酸・弱いアルカリで洗い、その後「ゲルろ過クロマトグラフィー (GPC)」という方法で混合物を分離します。

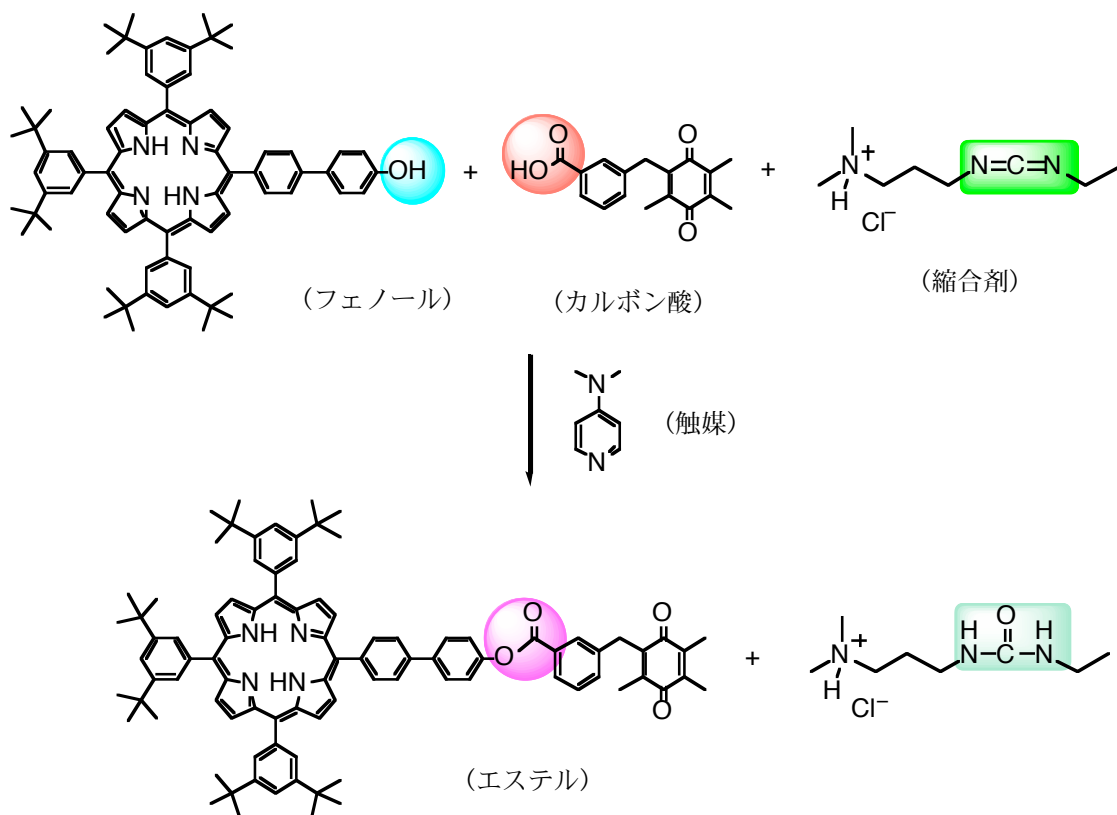
### (3) 性質の測定

紫外・可視吸収スペクトルと蛍光発光スペクトルを測定して、原料のポルフィリンやキノンと比較してみます。

## 5. 実験の解説

### (1) 合成反応について

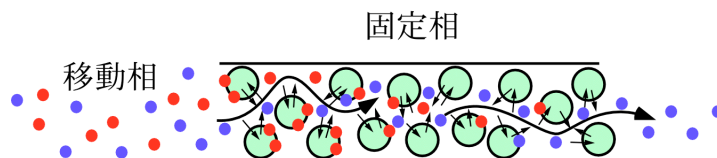
今回行う実験は、化学反応式で書くと下のようになります。ごちゃごちゃしていますが、変化しているのは色のついたところだけです。



有機化学の言葉でいうと、フェノールとカルボン酸が脱水縮合してエステルを作る反応です。縮合剤に水1分子に相当する原子が移動しているのわかりますか？

## (2) 薄層クロマトグラフィー (TLC) とゲルろ過クロマトグラフィー (GPC)

「クロマトグラフィー」は、混合物を分離するのによく使われる手法です。原理については、下の図を見て下さい。



ある「固定相」(図では、固体の玉を管に詰めたもの)の間を「移動相」(混合物の溶液、場合によっては気体の混合物)が動いていきます。移動相に含まれる物質は、通り抜ける間に、固定相との間で吸着・脱離をくり返します。混合物の場合、物質の種類によって吸着されやすさが違うため、吸着されやすいもの(赤色の物質)は固定相に引き止められて動きが遅くなり、一方吸着されにくいもの(青色の物質)はあまり固定相に引き止められないため動きが速くなります。十分な長さの固定相を通過すると、赤色と青色の物質は完全に分離します。

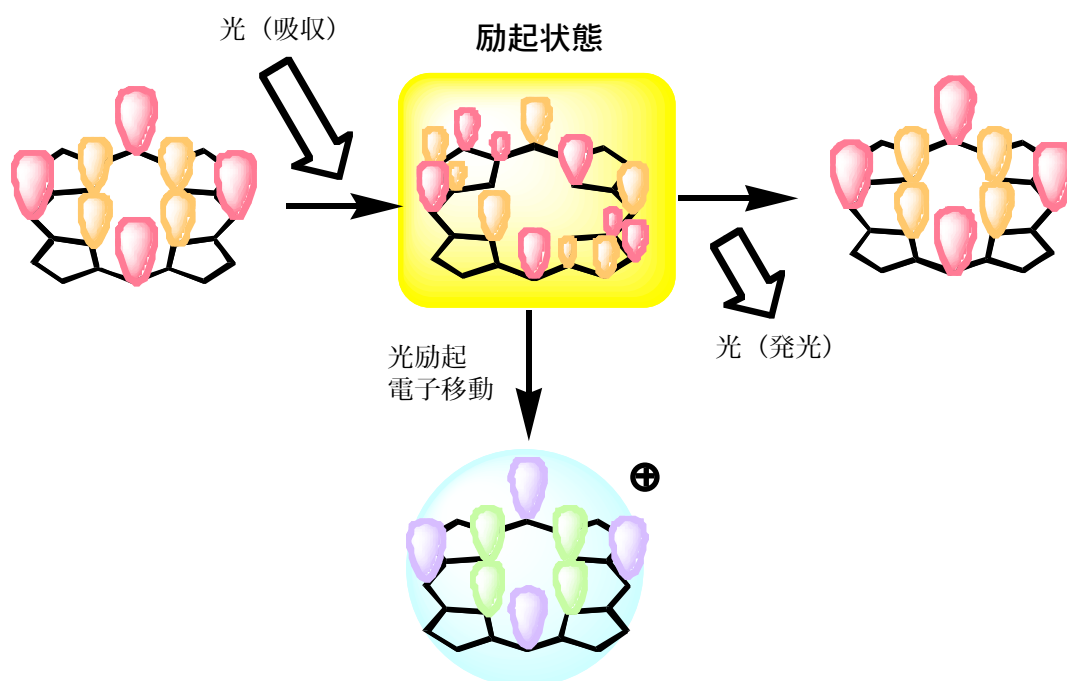
薄層クロマトグラフィーでは、固定相は薄いアルミニウムの板にシリカゲルの細かい粉を塗り付けたものです。極性官能基(-OH, -COOH など)を持った物質がシリカゲルに吸着されて動きが遅くなります。ゲルろ過クロマトグラフィーでは、固定相は細かい穴がたくさんあいたポリスチレンの樹脂です。分子のサイズが小さいほど穴にはいりこみやすくなるため、動きが遅くなります。固定相の種類、移動相に使う溶媒の性質などを選ぶことで、さまざまな物質を分離することができます。

## (3) 紫外可視吸収スペクトル・蛍光発光スペクトル

吸収スペクトルとは、物質がどのような波長の光をどの程度吸収するかを表すものです。紫外線～可視光線の吸収スペクトルは、分子の電子状態を表すものです。光合成では分子が光を吸収することがすべての始まりになっているわけですから、どのような波長の光を吸収するのかが重要な情報です。

蛍光発光スペクトルというのは、物質の励起状態から放出される光を測定するものです。光励起電子移動が起きると、励起状態から光が放出される確率が

電子移動の分だけ減少するので、蛍光発光が弱くなります。



## 6. いかがでしたか？

2日間では十分理解できないところもいろいろあったと思いますが、心配には及びません。プロの研究者としてやっている私たちも、最初に研究室に入った時は、自分が何をしているのかさっぱりわからず右往左往していたものです。とにかく手を動かしていろいろ実験をやっている間に、思いもよらなかった面白い結果が出て驚いたり、何度やってもできなかった実験がある日突然うまく行って小躍りしたり、そういう喜びに出会う時が必ずやってきます。

研究することの魅力に少しでも共感を覚えていただければ、嬉しく思います。

分子科学研究所・分子スケールナノサイエンスセンター  
(総合研究大学院大学・物理科学研究科 兼担)

准教授 永田 央

0564-59-5531

E-mail: toshi-n@ims.ac.jp

Web: <http://licht.ims.ac.jp/>