



人工光捕集タンパク質

大阪大学 大洞光司

ポルフィリンを扱う分野では、古くから集合体に関する研究が数多く報告されてきた。学術的に集合挙動がユニークであること、分光学的に評価しやすい部分が多いことや天然光合成系に含まれる光捕集系のモデルあるいは人工光捕集系への展開がその主なモチベーションだろう。光合成研究の花形は、天然系においても人工系においてもやはり触媒中心であるが、分子ベースの触媒を用いて、光子密度の低い太陽光で多電子プロセスを実現する上では光捕集系は無視できない。本稿では、これまで取り組んできた人工光捕集系について記述する。

私は、大阪大学の林高史教授の研究室で、学部学生のころから現在まで、ヘムタンパク質を使った研究に従事している。学生時代には、ヘムタンパク質の超分子集合化に取り組み、学位を取得した。一方で、ずっと疑問に思っていたのは、何に使えるのだろうか？という部分である。恥ずかしながら、未だに明確で完璧な答えは出せていないのだが、ヘムタンパク質の集合体を色素の集合体として捉えた人工光捕集系が1つの可能性と考えている。これは、国内外の人工光捕集系の研究者（小夫家先生、大須賀先生、M. Francisら）に多分の影響を受けている。また限られた触媒資源で、低光子密度の太陽光による多電子酸化還元反応を実現するには、太陽電池、光励起状態の長寿命化、光捕集系のいずれかの利用が必要であり、光捕集系は天然が採用している有望な手法である。学生時代に開発した超分子集合体をそのまま用いても良かったのだが、より良い構造はないかと、助教として着任した2011年に新しい研究テーマ開拓に向けて、タンパク質の構造データベース (Protein data bank:PDB) を毎日眺めていたところ、ホモ6量体のヘムタンパク質であるHTHPを見つけた。HTHPは2007年にDobbekらによって報告された海洋性細菌に

含まれる機能不明のヘムタンパク質である^[1]。100度以上でも構造を維持できる高い熱安定性と1.8nmの比較的近いヘム-ヘム間距離が、人工光捕集系の素材としての可能性を想起させた。ヘムは光増感剤としては機能しないので、亜鉛ポルフィリン等のポルフィリノイド系光増感剤を用いる必要がある。ヘムタンパク質のヘムの人工補因子による置換は、どのようなヘムタンパク質でも適用できるわけではないが、幸いHTHPは、ヘムを除去したアポ体も比較的安定で人工補因子の挿入による再構成が可能であることがわかった^[2]。亜鉛ポルフィリンで再構成したHTHPは色素間の強い励起子相互作用を示すことが円二色性スペクトルにより明らかになり、メチルビオロゲンを消光剤とする蛍光クエンチ実験等により天然光捕集系で見られる同一色素間での高速エネルギー移動が起こっていることが示唆された。特徴的な点として、亜鉛ポルフィリンだけでなく金属ポルフィリノイドであればアポHTHPに結合可能と考えられるので、簡便に他の光増感色素を利用できることが挙げられる。実際、亜鉛クロリンでも光捕集能を示すことを見出している。その後、タンパク質の化学修飾を組み合わせ、ドナー/アクセプター色素の複数導入^[3]やHTHPをさらに集合させた高次構造化^[4]に取り組み、独自の人工光捕集系を展開している。

今後は触媒分子や人工酵素と組み合わせ、太陽光による光反応に展開したい。特にタンパク質の利点を活かし、夾雑系でも駆動するような系を開拓し、最終的にはタンパク質生合成と単純な色素や金属錯体の添加で自己組織的に組み上がる半自動生成型人工光合成系を開発することが私の野望である。

[1] H. Dobbek, *et al.*, *J. Mol. Biol.* **2007**, *368*, 1122.

[2] K. Oohora, *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11138.

[3] T. Mashima, K. Oohora, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 3200.

[4] S. Hirayama, K. Oohora, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1822.