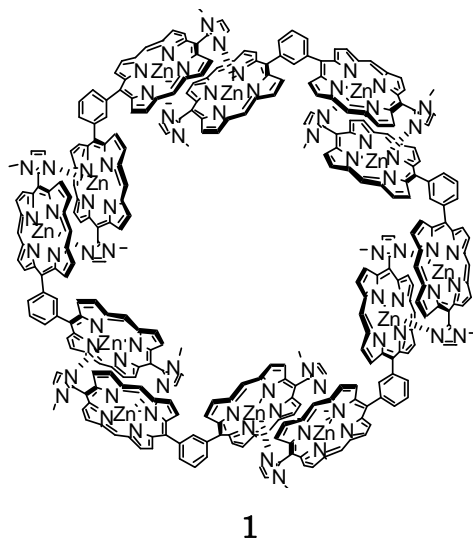


ディビジョン番号	8
ディビジョン名	生体機能関連化学・バイオテクノロジー

大項目	1. 生体機能関連化学
中項目	1-19. 分子集積
小項目	1-19-1. ポルフィリン

概要（200字以内）

光合成バクテリアのX線解析が提供したアンテナ錯体の分子構築法に倣い、イミダゾール基が亜鉛ポルフィリンに相補的配位した大環状構造体 1 が得られた。ポルフィリンの中心金属への配位を用いて直線、大環状、三次元状の組織体を得られ、アンテナモデルはもちろん、人工光合成反応に利用されている。ポルフィリン組織体の高いホール・電子移動特性を期待して分子エレクトロニクスへの展開が試みられている。ポルフィリン-アセチレン連結体が大きな二光子吸収断面積を有する新たな発見があり、三次元メモリーや腫瘍の光線力学治療など微小空間の選択的励起を用いる科学が注目を集めている。



現状と最前線

光合成反応中心（1984年）、アンテナ錯体（1995年）のX線結晶構造解析の成功は、生物、化学の関連分野に大きなインパクトを与えた。温室効果ガスの蓄積に伴い地球環境が危機的状況に直面する中で、科学者が21世紀に於いて解決法を提案すべき人類存亡に拘わるエネルギー問題（これは人口、食料、資源問題とも密接に関連する）に対して大いなる指針が与えられた。

上記構造体中でクロロフィルの超分子集積化を用いて、光エネルギーの効率的な変換機能を有し、生物の一次エネルギーの供給機能を果たしているが、そのエッセンスを学び環境破壊を伴わずにエネルギーを獲得する手法を確立することは専ら人類の叡智に依存している。

これら光合成系の明確な原子座標に加え2004年に発表された光合成バクテリアのAFM像はより高次の分子集積システムの描像を与え、完全な光合成系の構築に新たな指針を与えた。バクテリアは単純な構築原理を提供しているが、藻類、緑色植物など、より複雑なアンテナ系の構築、進化の原理の解明も興味深い。

超分子組織化法を用いる分子集合体形成の特徴は結合の生成-解離が制御でき、一旦形成した結合を新しい安定な系へ平衡を移動させることが可能、共有結合系では困難な結合角（例えば直交系）に分子を配置できること、長い共役電子系を使わずに強い励起子相互作用系を設計して、高い電子・ホール伝導特性を付与させることができると期待される。

このような特性を利用して、巨大分子量（数十万）を有する直線、種々の環サイズの大環状、三次元ボックスなどの組織体が得られている。規則正しい構造を有する集合体は励起エネルギーの失活を防ぎ、光捕集アンテナ機能を発揮できる。二次元、三次元の内部空間に特異的に分子を取り込ませ、反応場として用いることも可能である。

分子間相互作用の結合力は共有結合に比べ弱いので、多重相互作用を組み合わせ有効に活用することが必要となる。配位結合、水素結合、静電相互作用など比較的強い結合力に角度を考慮した設計により安定な分子組織体を構築することが可能となる。

ポルフィリンの中心金属に遷移金属を用いると、大きな配位平衡定数による集積化が可能となり、置換不活性な集積体を得られる。しかし多くの遷移金属は励起一重項から三重項への系間交差を誘起するので、長寿命の三重項励起種を利用した化学や、金属の酸化還元状態を制御した分野への展開が興味を持たれる。

分子エレクトロニクスへの展開はナノテクノロジーにおけるボトムアップ法の中心的興味を提供してきたし、今後とも中心的研究課題として注目されよう。ポルフィリン組織体は優れた電子・ホール移動特性が期待され、単一分子配線の実現とその特性解析が待たれる。

ポルフィリンはアセチレンと結合連結、分子集積化を図ることにより大きな二光子吸収断面積を有することが明らかになり、従来検討されてきた二光子吸収を利用する分野（腫瘍の光線力学治療、三次元メモリー）が大きく展開する可能性を高めている。二光子吸収は長波長での励起が可能で、生体組織への透過性が高くなる。またエネルギー照射密度の高い部位のみが選択励起されるので、周囲の正常細胞への負荷が少ない腫瘍治療法を提案できると期待されている。深部の選択励起を可能にするレーザー科学の進歩と連動して可能性を高める必要がある。二光子吸収原理は微小空間の選択励起を可能とするので、二次元メモリーから深さ方向の特異的励起を用いる三次元メモリーへ展開し、記憶容量の飛躍的増大が期待されている。二光子吸収分子と優れたメモリー機能を有するユニットとの良い組み合わせが鍵となる。

参考文献

A. Satake and Y. Kobuke, Dynamic supramolecular porphyrin systems, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 13-41.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
アンテナ集積体、光電荷分離機能を組み合わせた高効率人工光合成システムの構築
二光子吸収を用いる三次元メモリー、腫瘍の二光子光線力学療法の基礎の確立
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
人工光合成、有機材料を用いる太陽電池の経済性の確立
分子コンピュータの配線、集積化原理の確立

キーワード

人工光合成、光捕集アンテナ、二光子吸収、光線力学治療、分子エレクトロニクス

(執筆: 小夫家 芳明)