

研究種目	<input checked="" type="checkbox"/> 奨励研究助成金	<input type="checkbox"/> 研究成果刊行助成金
	<input type="checkbox"/> 21世紀研究開発奨励金 (共同研究助成金)	<input type="checkbox"/> 21世紀教育開発奨励金 (教育推進研究助成金)
研究課題名	環状テトラピロール生体分子の分解反応解析	
研究者所属・氏名	研究代表者：理工学部理学科・佐賀佳央 共同研究者：	

1. 研究目的・内容

環状テトラピロール生体分子は生命科学において主要な役割を果たしているが、これらの分解機構はその重要性にもかかわらず未解明の部分が多い。そこで本研究では、環状テトラピロール生体分子の主要な分解反応であり、生体内代謝の鍵となる段階である脱金属反応について、物理化学測定を行い、環状テトラピロール生体分子の構造と脱金属反応特性の相関について解析することで、環状テトラピロール生体分子の分解のキーステップの機構に迫ることを目的とする。

2. 研究経過及び成果

本研究では、天然の環状テトラピロール生体分子であるクロロフィル類、および有機合成によって得た環状テトラピロール生体分子のモデル誘導体を対象とした脱金属反応の物理化学的解析を進め、反応特性と分子構造の相関を解析した。

天然の環状テトラピロール生体分子（クロロフィル類）に関する研究では、多様な分子構造を有するクロロフィル類を光合成生物から単離精製し、それらの脱金属反応特性を反応条件を精密に制御して速度論的に解析した。また、天然クロロフィルの簡単な構造改変を行った半天然型クロロフィルを調製して、反応解析に使用した。これらのクロロフィル類の脱金属反応プロセス、および反応生成物は紫外可視分光法と高速液体クロマトグラフィーによって調べた。その結果、テトラピロール環に直結するビニル基やエキソ五員環に結合するメトキシカルボニル基が脱金属反応特性に影響を与えていることを明らかにした。

環状テトラピロール生体分子のモデル誘導体に関する研究では、光合成生物から単離できない構造を有機合成と錯体合成の方法論で調製することで、脱金属反応に対する周辺置換基や環構造の影響をより明確に解析することに成功した。光合成の主要色素であるクロロフィル *a* やバクテリオクロロフィル *a* を原料とし、周辺置換基や環構造を有機化学的に変換するとともにテトラピロール環中心に金属を挿入することで、多様な構造を有する環状テトラピロール分子を調製した。これらのモデル分子をさまざまな条件で反応させ、中心金属の脱離反応を紫外可視分光法と高速液体クロマトグラフィーによって追跡し、脱金属反応の物理化学的特性を調べた。その結果、高等植物に多く存在するクロロフィル *b* などに見られるホルミル基や紅色光合成細菌に多く存在するバクテリオクロロフィル *a* に見られるアセチル基といった電子吸引基が環状テトラピロール分子に対して大きな脱金属耐性を与えていることを、他の構造要因を排除して明確に示すことができた。また、テトラピロール環の周辺置換基が同一で環構造のみが異なった一連の環状テトラピロール分子の脱金属反応特性の比較では、7-8位間と17-18位間が単結合になっているバクテリオクロリン環が、クロリン環やポルフィリン環に比べて脱金属反応に対する耐性を与えていることを置換基効果を排除して明らかにすることができた。これらの成果から、環状テトラピロール分子の脱金属反応特性に対する分子構造の影響の詳細を明らかにするとともに、光合成生物におけるクロロフィル類の脱金属反応を考察した。

3. 本研究と関連した今後の研究計画

今後は環状テトラピロール生体分子の脱金属反応特性と分子構造、とくに電子状態との相関を明らかにするために核磁気共鳴分光や電気化学測定を行うとともに、計算化学的方法論を併用し、脱金属反応の物理化学的特性をより詳細に理解することを目指す。

また、光合成生物の細胞内でのクロロフィル類の脱金属反応に関する研究を推進することで、生体外での物理化学的特性を基盤とした、光合成にとって重要な生化学的現象であるクロロフィル分解初期過程や光化学系 II 反応中心複合体の一次電子受容体生成のメカニズムの理解を目指す。

4. 成果の発表等

発表機関名	種類 (著書・雑誌・口頭)	発表年月日(予定を含む)
The Journal of Physical Chemistry B (アメリカ化学会)	雑誌	2011年10月
生体機能関連化学ニュースレター (日本化学会生体機能関連化学部会)	雑誌	2012年6月
第5回アジア・オセアニア光生物学国際会議 (アジア・オセアニア光生物学会)	口頭	2012年7月
第15回国際生物無機化学会議 (国際生物無機化学会)	口頭	2012年8月