

解説

人工分子で光合成系を組み立てる：キノンプールとその周辺[‡]

自然科学研究機構 分子科学研究所

永田 央*

1. はじめに

光合成の分子メカニズムについては、本誌の読者諸賢はよくご承知のことであろう。念のためにおさらいすると、酸素発生型光合成の場合、アンテナ複合体が捕集した光エネルギーが光化学系 II 中の P680 に伝達され、そこで電子移動が起こって P680 のカチオンラジカルとプラストキノンのアニオンラジカルが生じる。P680 のカチオンラジカルは酸素発生複合体から電子を受け取り、これを四回繰り返して酸素が発生する。一方、プラストキノンのアニオンラジカルは、もう一度 P680 から電子を受け取ってキノール型になった後、チラコイド膜中のキノンプールに放出される。キノンプール中のキノールはチトクロム *b₆f* 複合体でキノンへと再酸化され、電子がプラストシアニンに渡されて光化学系 I への伝達に備える(図1)。ここまででやっと明反応の半分ぐらいだが、残り半分と暗

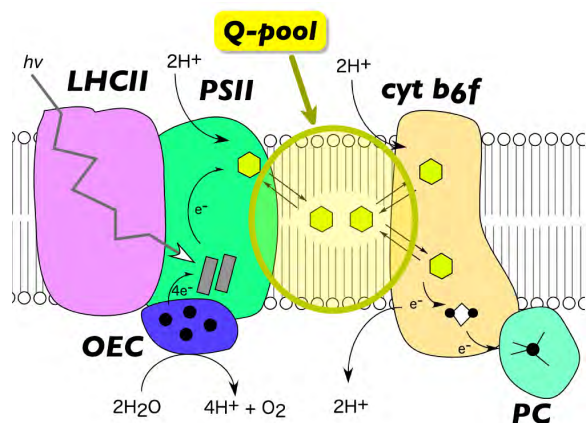


図1 光合成明反応の模式図(抜粋)

LHCII: アンテナ複合体II、PSII: 光化学系II、*cyt b₆f*: チトクロム *b₆f*、OEC: 酸素発生複合体、PC: プラストシアニン、黄色の六角形: プラストキノンのアニオンラジカル、Q-pool: キノンプール。

[‡] 解説特集「光合成研究 —化学からのアプローチ—」

* 連絡先 E-mail: toshi-n@ims.ac.jp

¹ 言うまでもないが、「自発的に」とは「自由意志で (voluntarily)」ではなく「物理法則の定めるところに従って (spontaneously)」の意味である。

反応まで含めて、この複雑な動作すべてが分子によって自発的に¹行われているさまは壮観というほかない。あたかも一流のダンサーたちによるコラボレーション舞台を見ているかのようである。

さて、筆者は有機化学者である。有機合成化学の方法論は過去50年ほどの間に大変な勢いで進歩した。Woodward がクロロフィルの全合成を報告したのは1960年だが¹⁾、その後も新しい合成手法が次々と開発され、また分離精製技術や機器分析の格段の進歩も相まって、有機化学が研究対象とする分子の領域は飛躍的に広がった。分子のサイズだけで言えば、生体分子よりも大きな分子がすでに合成可能となっている²⁾。しかし、このような合成化学の輝かしい発展とは裏腹に、化学による生命へのアプローチは遅々として進んでいない。これは無理もないことで、生命活動を支えている分子同士のコラボレーションを実現するためには各々の分子が高い能力を備えていなければならない、それには分子自体が途方もなく複雑な内部構造を持つ必要がある。ただ大きな分子を作るだけなら根気よく反応を繰り返して行けばよいが、複雑な内部構造を間違いなく作ることははるかに難しい。さらに、分子の内部構造と機能(能力)の相関は、複雑な分子の場合かならずしも明らかでなく、このため「どのような分子を作ればよいか」という設計自体が困難である。

光合成系は、この困難な状況に一筋の光明をもたらしてくれるかもしれない。まず、生命現象としての光合成については、分子レベルで非常に詳しい知見が得られている。化学の側から見れば、お手本になるものがたくさんある、と言える。また、光合成系は

目標とする機能が明確である。すなわち、化学反応の組み合わせで「光エネルギーを用いて全体として up-hill の反応を持続的に実現する」ことを目指せばよい。ボトムアップによる生命現象へのアプローチは、目標とする機能を定式化すること自体がしばしば困難であるが、光合成の場合その心配はない。さらに、新しいエネルギー生産の原理を追求するという点で、社会的にも一定の意義付けが可能である²。

以上のような観点から、筆者は合成分子を用いて光合成系に必要な諸機能を実現する研究に取り組んでいる。本稿では、(1)単一分子によるキノンプールのモデル化、(2)アルコールを電子源とする光反応の開発、(3)遷移金属錯体とポルフィリンの光励起電子移動、の三つの話題を紹介する。(1)は光励起によって還元力を蓄積する機能、(2)は電子の供給機能、(3)は還元生成物の生成機能を実現するものであり、これらを組み合わせて最も基本的な光合成システムを作ることが本研究の目標である。

2. 単一分子によるキノンプールのモデル化

酸素発生型光合成において、プラストキノンは二つの重要な役割を担っている。第一に、光化学系IIに結合しているキノン Q_A , Q_B は、反応中心の光反応による一電子反応過程をキノン/キノール(ヒドロキノン)の二電子過程に変換する。これは、化学的にはセミキノンの不均化反応³⁾(図2)と等価である。第二に、細胞膜中に埋め込まれたプラストキノンの集合体は⁴⁾、キノンまたはキノールを膜中に蓄積することで、光化学系と後続の酸化還元系(チトクロム b_6f)の間を橋渡しする。この集合体をキノンプールと呼ぶ。キノンプールは、二つの異なる酸化還元酵素が独立に動作できるメカニズムを提供しており、またキノールの拡散を空間的に限定することで化学ポテンシャルの低下を防ぐ効果がある。これらはいずれも重

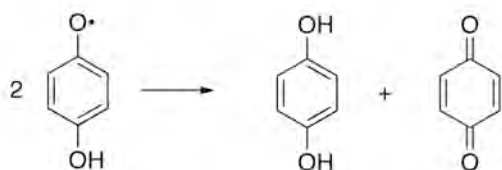


図2 セミキノンラジカルの不均化反応

²あくまでも学術研究として、の話である。もっとも、100年先ぐらになんらかの形で実用につながっている可能性は否定しない。

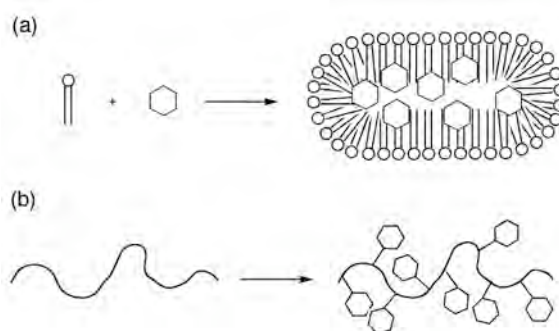


図3 人工キノンプールの設計案

要な役割で、人工分子系にも取り入れたい機能である。

生体膜中にあるキノンプールを人工分子系で実現するためには、(1)多数のキノン分子を一定の空間内に閉じこめることと、(2)その一定の空間の範囲内でキノンがある程度自由に運動できるようにすればよい。最も素直なアプローチは、両親媒性分子を用いてミセルやベシクルといった集合体を水中で形成させ、その疎水性部分にキノンを埋め込む方法である(図3(a))。実際、Moore らはこの方法を用いて、光照射によりリポソーム膜を隔ててプロトン勾配を作ること成功している⁵⁾。しかし、この手法で得られるのは分子の複雑な集合体であり、その中の特定の分子の挙動を詳しく調べることは容易ではない。また、分子集合体は系の安定性や再現可能性について問題が起こりやすい。これとは別のアプローチとして、高分子の側鎖にキノンを化学結合させる方法が考えられる^{6,7)}(図3(b))。直鎖状の高分子は、少ない工程で合成できる点で有用であるが、個々のキノン分子の環境を同定することは不可能であり、やはり分子レベルでの詳細な解析には不向きである。

筆者らは、枝分かれを持ち、かつ決まった分子量を持つ高分子である dendrimer⁸⁾を基本骨格として採用した。Dendrimerは、一般的な高分子と異なり、化学的に単一のもを合成することが比較的容易である。また、結合の回転などでコンフォメーション変化が起きても、枝分かれの先の部分構造が入れ替わるのみで同じ構造になるため(図4)、溶液中での構造が予測しやすい。もう一点筆者らが特に注意したのは、Dendrimerの末端部でなく分岐部分にキノンを結合させることである⁹⁾(図5)。この分

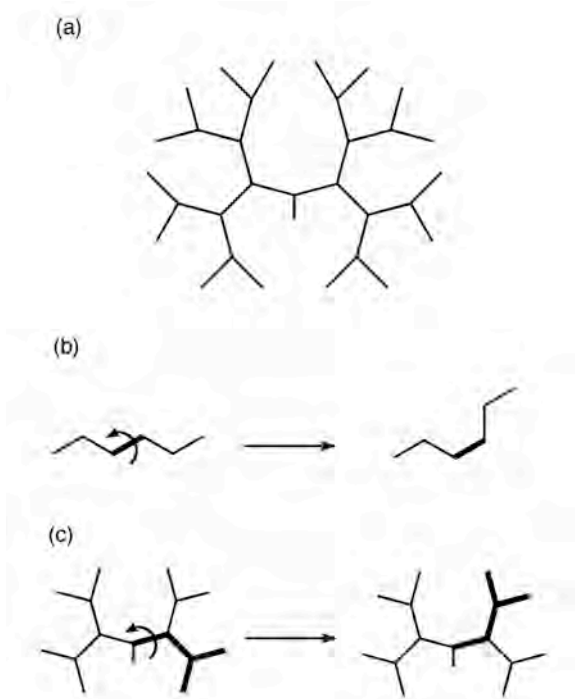


図4 (a) デンドリマーの一般構造。(b), (c) 直鎖状ポリマーとデンドリマーの構造変化。

太線の結合が回転すると (b) では分子の形が変わるが (c) では変わらない。

子設計では、中心部から外に向かってキノンが層状に積み上がっていく。このため、中心部の色素が励起されたときに、常に近傍にキノンが位置することになり、電子移動に好都合である。デンドリマーに複

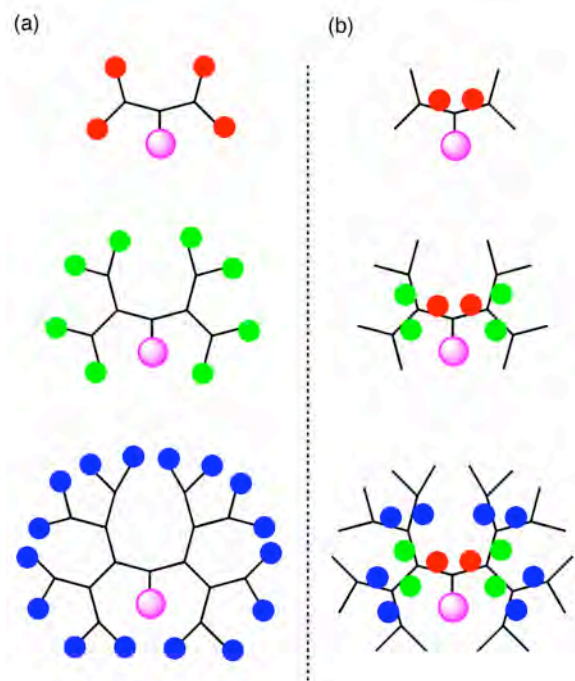


図5 デンドリマーの化学修飾
(a) 末端部を修飾、(b) 分岐部分を修飾。

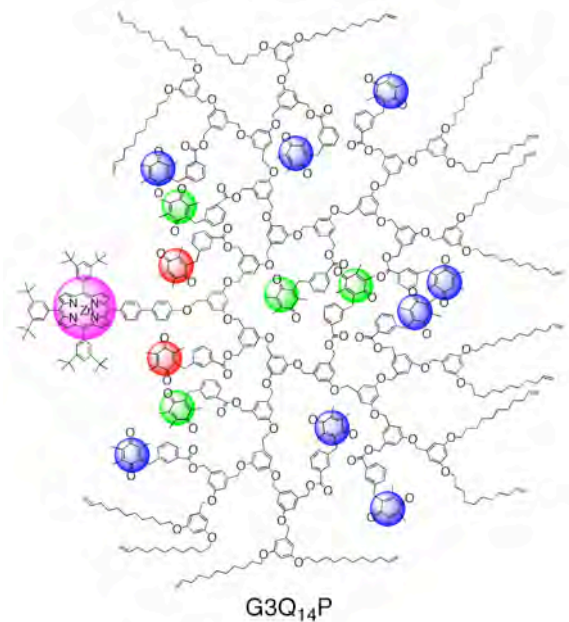


図6 人工キノンプール分子

赤、緑、青の印は、内側から数えて第一層～第三層に結合したキノン。紫はポルフィリン。

数の酸化還元活性基を導入する研究には先行例があり¹⁰⁻¹³、中にはキノンを用いた例もあるが¹⁴、ほとんどすべてデンドリマーの末端部に活性基が導入されている。筆者らの設計した分子は、中心の色素の近傍から遠く離れた場所まで万遍なくキノンが分布しており(図6)、キノンプールの特徴をよりよく再現するものであると言える。中心色素としては、亜鉛ポルフィリンを選択した。

図6の分子の合成には20以上の段階を要する^{15,16}。筆者らは研究時間の90%以上をこの化学合成に割いているため、この部分には少なからぬ思い入れがある

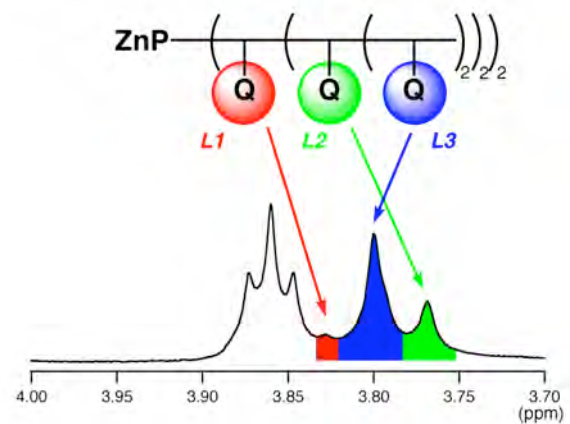


図7 図6の分子の¹H NMR (一部分)

色を塗ったピークがキノンに起因する。三種類のキノンが分離して観測された。

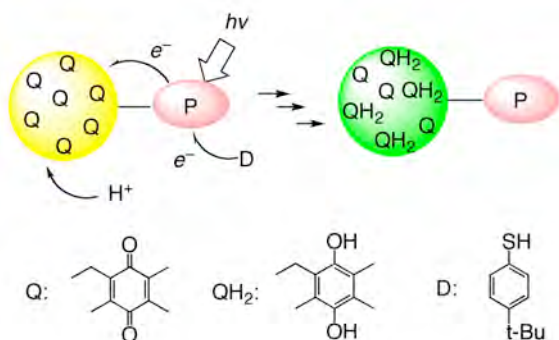


図8 光照射によるキノプールの還元 (模式図)

が、本稿では詳細は (涙をのんで) 割愛する。合成した化合物は、高速液体クロマトグラフィーで精製し、¹H, ¹³C NMR と MALDI-TOF 質量分析で同定した。この分子には、図6で色を分けて示したように、三種類の非等価なキノンが存在するが、¹H NMR でそれらを区別して観測することができた (図7)。

この分子について、光照射によるキノールの分子内蓄積を試みた (図8)。還元剤としては 4-tert-ブチルチオフェノールを用いた。チオフェノールは電子源としてだけでなく、プロトン源としても機能する。光源はハロゲンランプを用いたが、キノン自身の励起状態を経由する反応を抑えるため、色ガラスフィルターで 500 nm より短波長の光をカットした。¹H NMR で反応を追跡するため CDCl₃ (0.6 mL) を溶媒として用い、キノンプール分子 (0.5 μmol)・チオフェノール (50 μmol; キノン1つあたり 3.5 当量)を溶かして、窒素雰囲気下 30°C で光照射した。結果は図9の通りで、三種類のキノンが対応するキノールに徐々に変換される様子が追跡できた。また、反応の進行とともにチオ

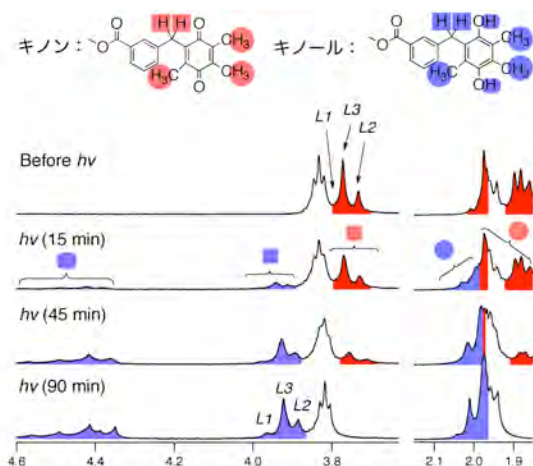
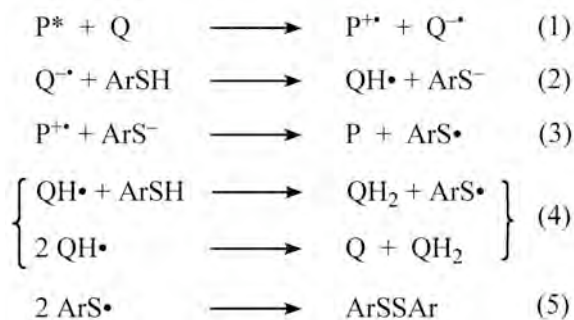


図9 図6の分子と 4-tert-ブチルチオフェノールの光反応 (¹H NMRにて追跡)

フェノールが酸化されたジスルフィドが生成しており、チオフェノールが電子源・プロトン源として機能していることが確かめられた (図9には示していない)。

この反応は暗所では進行せず、またポルフィリンが結合していない分子では極めて遅いため、ポルフィリンによる分子内の光増感が起きていることは間違いない。反応機構はまだ推測の域を出ないが、以下の一連の反応が起きていると考えるのが合理的である。



3. アルコールを電子源とする光反応の開発

前項で述べた通り、人工のキノンプールに還元型キノールを蓄積させることができた。しかし、電子源としてのチオフェノールはあまりにも特殊な化合物であり、好ましい選択とは言えない。最も好ましい電子源はもちろん水であるが、水の酸化はそれ自体が化学的に極めて困難なテーマであり¹⁷⁾、光合成モデルの分子系に組み込むことは現段階では難しい。

筆者らは、水を電子源として使う系の前段階として、アルコールを電子源とする系を人工分子で組み立てようと考えた。前項と同様にポルフィリンとキノンの光化学を利用する場合、アルコールを酸化するのはポルフィリンのカチオンラジカルとなる。これは熱力学的には十分に可能な反応である (ポルフィリンの酸化電位: +0.95 V, アルコールの酸化電位: 約 -0.2 V, いずれも NHE 基準)。ところが実際には、ポルフィリンのカチオンラジカルが生成する条件でアルコールを共存させても、酸化反応はほとんど進行しない。これは、アルコールの一電子酸化生成物 (アルコキシルラジカル, RO•) が高エネルギー化合物であるため、電子移動で生成し難いためと考えられる。酸化反応を円滑に進めるためには、アルコールの一

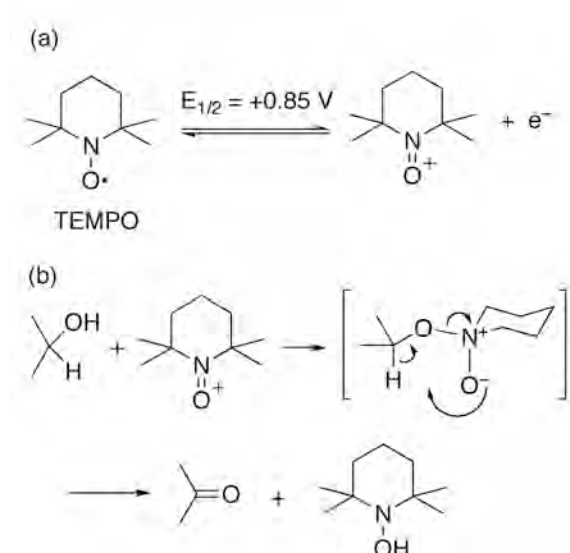


図10 (a) TEMPOの一電子酸化によるオキソアンモニウムカチオンの生成。(b) オキソアンモニウムによるアルコールの酸化。

電子酸化生成物を経由しない反応経路を用意しなければならない。

幸い、有機電気化学の分野でそのような反応が知られている。スピララベル剤として知られる安定フリーラジカルTEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy) は、一電子酸化を受けてオキソアンモニウムカチオンとなり、これは塩基の存在下でアルコールを酸化してカルボニル化合物を与える (図10)^{18,19}。TEMPOの一電子酸化は+0.85Vで起こるため、ポルフィリンカチオンラジカルによる酸化が可能である。そこで、ポルフィリン・キノン・TEMPOの三成分系を用いて、アルコールの光酸化について検討した²⁰。

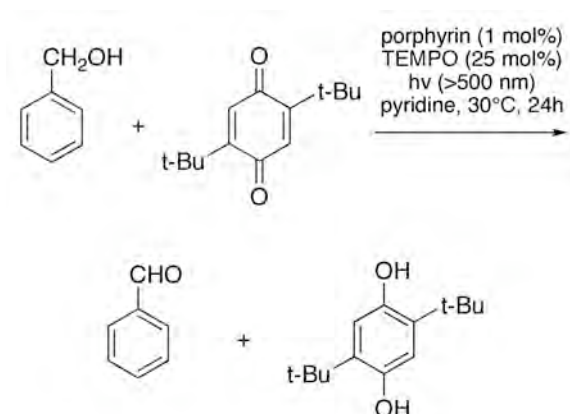


図11 ポルフィリン-TEMPO-キノン三成分系によるアルコールの光酸化

表1 アルコール光酸化の基質依存性

基質	生成物	収率 (%)
1-octanol	octanal	37
2-octanol	(2-octanone)	0
<i>trans</i> -2-octen-1-ol	<i>trans</i> -2-octenal	81
C ₆ H ₅ CH ₂ OH	C ₆ H ₅ CHO	84
4-ClC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-ClC ₆ H ₄ CHO	82
4-BrC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-BrC ₆ H ₄ CHO	68
4-MeC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-MeC ₆ H ₄ CHO	70
4-MeOC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-MeOC ₆ H ₄ CHO	65
4-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ OH	4-O ₂ NC ₆ H ₄ CHO	50

無水ピリジン (0.5 mL) 中にポルフィリン (1 μ mol)、TEMPO (25 μ mol)、2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ベンゾキノン (100 μ mol)、ベンジルアルコール (300 mmol)、*n*-ドデカン (50 μ mol、ガスクロマトグラフィーの内部標準)を溶かし、30°Cで500 nm以上の光を照射したところ、ベンズアルデヒドと2,5-ジ-*tert*-ブチル-1,4-ヒドロキノンが生成した (図11)。種々のアルコールに対して、一定時間後の生成物の量を比較したのが表1である。アリル型・ベンジル型アルコールが最も速く、一級アルコールがこれに次ぎ、二級アルコールは全く反応しなかった。これは、TEMPOによるアルコールの電気化学的酸化と同じ傾向である¹⁸。また、TEMPOを加えない場合は反応は全く進行しなかった。このことから、TEMPOが一電子酸化されたオキソアンモニウムカチオンがアルコールを酸化していると考えられる。さらに、光照射を行わない場合やポルフィリンを加えない場合も、反応は全く進行しなかった。ポルフィリンとTEMPOの間の直接の光励起電子移動はエネルギー的に困難である。従って、次のような反応機構を考えるのが妥当である。すなわち、ポルフィリンとキノンの間で光励起電子移動が起こり、生成したポルフィリンのカチオンラジカル

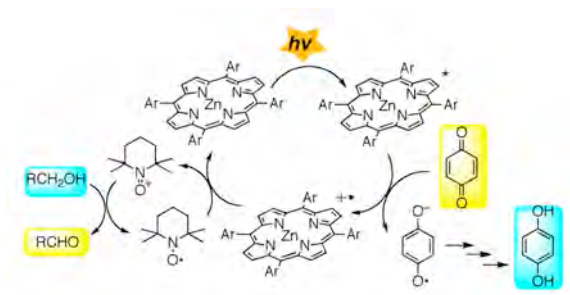


図12 アルコールの光酸化の模式図

[Reprinted with permission from ref. 20, Copyright 2009 The Royal Society of Chemistry.]

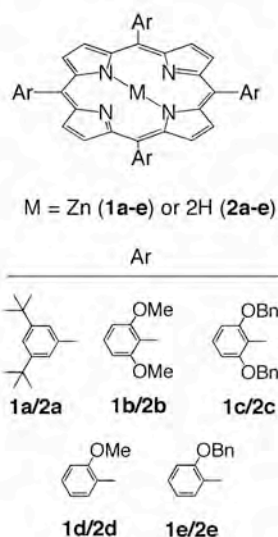
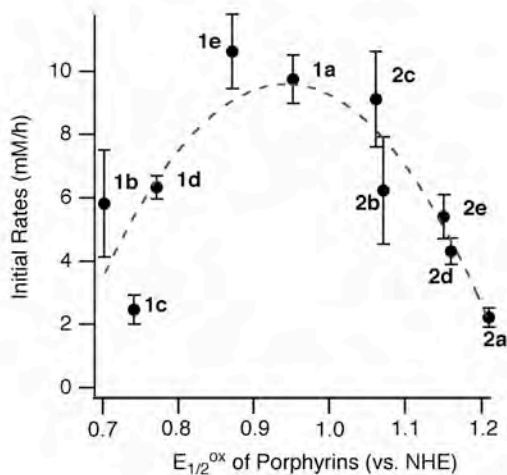


図13 ポルフィリンの酸化電位に対するアルコールの光酸化初期速度の依存性

が TEMPO を酸化し、生じたオキソアンモニウムカチオンがアルコールを酸化する (図12)。

ポルフィリンの酸化電位を系統的に変化させてこの酸化反応の初期速度を調べたところ、興味深いベル型の依存性が明らかになった (図13)。この結果は、図12の反応機構によって合理的に説明できる。つまり、ポルフィリンの酸化電位が低い時は、ポルフィリンカチオンラジカルの酸化力が低く、TEMPO を十分に酸化することができない。一方、ポルフィリンの酸化電位が高い時は、ポルフィリンカチオンラジカルが生成し難いため、キノンとの光励起電子移動の速度が低下する。この結果は、多段階の酸化還元触媒サイクルを設計する際に、酸化電位の注意深い調節が必要であることを示している。

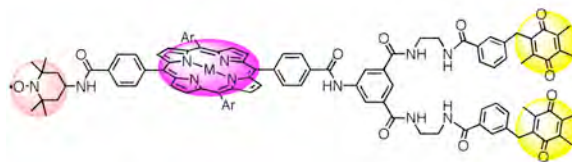


図14 TEMPO-ポルフィリン-キノンの三元系分子

この三成分の大きな問題点は、酸化活性種のオキソアンモニウムカチオンが生成物の一つであるキノール (ヒドロキノン) を酸化してキノンに戻してしまうために、キノンを完全にキノールに変換できないことである。この副反応は、キノンやTEMPOが溶液中を自由に拡散する限り避けられない。しかしながら、キノンやTEMPOの空間配置を制限して、酸化活性種と生成物の出会いを避けるようにすれば、無駄なキノールの再酸化を防ぐことができる。これは前項で述べたキノンプールの考え方とも共通している。そこで、分子内にTEMPOとキノンの両方を持つ分子を合成した (図14)。この分子は、ポルフィリン環をはさんで片側にTEMPO、もう片側にキノンを結合したものである。この分子に還元剤としてチオフェノールを加えて照射すると、キノンがキノールに変換されることが確認できた。残念ながら、この分子ではアルコールを還元剤としたキノールの生成には成功しなかった。失敗の原因は主に二つ考えられる。一つは、オキソアンモニウムカチオンによるアルコールの酸化が比較的遅いため、セミキノンアニオンラジカルからの電荷再結合が優先してしまうこと。もう一つは、オキソアンモニウムカチオンがアルコールを一度酸化したあと、元の状態に戻るために一電子酸化が必要であるが、その過程がうまく進行しないこと。これらは分子設計の改良により克服できると考えており、現在改良版の分子の合成に取り組んでいるところである。

4. 遷移金属錯体とポルフィリンの光励起電子移動

前項で述べた通り、光合成機能を人工分子で実現するためには、電子移動と酸化還元反応をカップルさせる適切な触媒を組み込む必要がある。このような触媒として、TEMPOのような有機ラジカルも利用できるが、より一般的には一電子酸化還元を得意とする遷移金属化合物が有用である。生体の光合成系でも、マンガン (酸素発生複合体)、鉄 (チ

トクロム *b₆/f*、光化学系I)、銅(プラストシアニン)などさまざまな遷移金属が重要な役割を担っている。これらがすべて第一遷移金属であることに注目していただきたい。第一遷移金属は、地殻中の存在量が多いため生体が利用しやすい上に、不対電子を持った状態が安定に存在できるため、一電子酸化還元特に適している。しかしながら、複雑な有機分子と第一遷移金属を組み合わせた分子は合成上の困難が大きく、あまり研究は進んでいない。最大の問題点は、多くの第一遷移金属は配位子との結合が比較的弱く、電子移動で金属の価数が変化すると容易に結合が切断されて分解してしまうことである。生体系では、タンパク質が特定の構造を保っており、金属に対して適切な配位環境を提供している。このため、金属の価数が変化しても分解することなく構造を保つことができる。人工分子でも同じように、金属に合わせた分子の作り込みが必要である。また、光反応を円滑に進行させるには、有機色素と金属錯体の複合分子を用いることが望ましい。

筆者らは、以上のような考えのもとに、第一遷移金属を特定の構造で結合できる多座配位子や²²⁻²⁴⁾、それらを用いた有機色素との複合分子の合成に取り組んでいる^{25,26)}。本稿ではコバルト錯体を用いた取り組みについて紹介する。

コバルトは-1から+5までのさまざまな酸化数をとることができる²⁷⁾。特に安定なのは+2、+3価である。+2/+3の酸化還元過程は、電子伝達剤として光反

応系でよく利用されている^{28,29)}。一方、+1価は強い還元力を持ち、水素発生³⁰⁻³²⁾や有機化合物の還元³³⁾を行う。これらの特徴は人工の光合成系でも有用であると考え、コバルト錯体とポルフィリン有機色素の複合分子の合成を試みた。

図15(a)は、ポルフィリンと+3価コバルト錯体をイミダゾール配位子を通して結合したものである²⁶⁾。コバルト+2/+3酸化還元系の大きな特徴として、+2価は高スピンの配位子置換を起こしやすく、+3価は低スピンで配位子置換を起こしにくい点がある。図15(a)のコバルトは+3価だが、ポルフィリンからの光励起電子移動で+2価になると配位子置換を起こしやすくなる。その結果、コバルトに結合しているイミダゾール配位子が溶媒と置換して、コバルト錯体部分がポルフィリンから分離する。

コバルト錯体とポルフィリンの間で光励起電子移動とその後続反応が可能であることがわかったので、次に還元反応の触媒として機能するコバルト錯体を結合することを試みた。図15(b)は+3価コバルト-Cp*錯体(Cp* = ペンタメチルシクロペンタジエニル基)をポルフィリンに結合したものである³⁴⁾。類似のコバルト錯体が電気化学的にH⁺を還元することがわかっているため^{31,35)}、光による水素発生反応を期待した。しかしながら、H⁺還元にはコバルトの+1価状態が必要である。+3価のコバルトから始めると二電子を注入することになり、光励起電子移動での直接駆動は困難となる。実際、図15(b)の化合物では、光励起電子移動は起きるが還元反応は実現できなかった。

光励起電子移動によって還元力の強い+1価コバルトを発生させるためには、通常安定状態でコバルトが+2価となっている必要がある。ここで問題となるのは、先にも述べたように+2価のコバルトは配位子置換を起こしやすいことである。さらに、高スピンの+2価コバルトは常磁性であるため、¹H NMRのシグナルが広幅化して解釈が難しくなる。このため、+2価のコバルトを含む複雑な分子を確実に合成するた

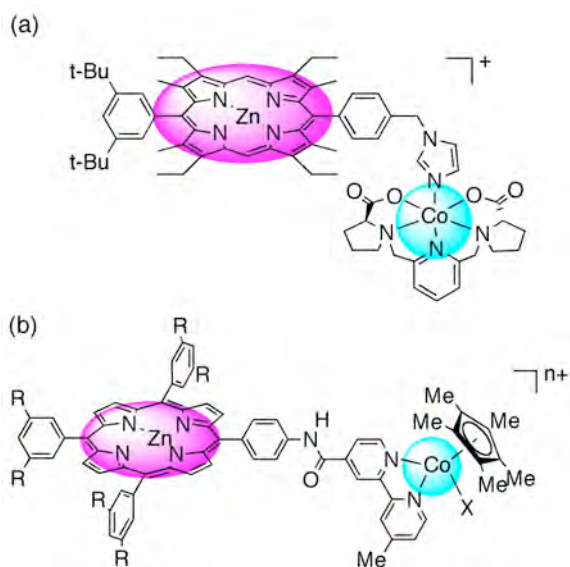


図15 ポルフィリン-コバルト錯体結合化合物

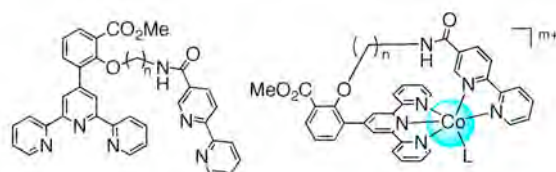


図16 ターピリジン・ピピリジンを結合した五座配位子(左)。+2価コバルトと安定な錯体を作る(右)。

めには、+2価のコバルトと高い親和性を持つ配位子の部分構造を作っておき、合成の最終段階でコバルトを挿入するほかない。このために開発したのが図16の配位子である²⁴⁾。図15の配位子がアニオン性の配位子(それぞれカルボキシレートとCp*)を持っていたのに対し、図16の配位子は中性であり、より低い原子価状態を安定化する。実際、図16の配位子は高い収率で単核の+2価コバルト錯体を生成することがわかった。

このテーマの最終目標は、2. で述べたキノンプールのモデル分子に還元体キノールを蓄積し、その還元力を用いて低原子価コバルト錯体を生成させることである。そのためには、図16のような化合物とキノンプール・ポルフィリンを一体化した分子が望ましい。現在、そのような分子の合成に取り組んでいるところである。

6. おわりに

「人工分子で光合成系を組み立てる」という勇ましい目標に対して、これまで達成できた内容はあまりにも微々たるものでしかない。これはもちろん筆者の非才によるものである。このような研究がどれほどの意義のある成果を生み出すかはわからないが、分子科学の可能性を少しずつでも押し広げていき、その先に生命へとつながる光が見えてくれば、一つの目的は達せられたと言ってよいと思う。気分は北山の愚公である³⁶⁾。天帝はたぶん現れてくれないだろうけど。

謝辞

意義があるかどうかかわからない研究につきあってくれた(くれている)共同研究者の皆様に深く感謝します。また、本稿執筆の機会をご提供下さった「光合成研究」編集委員会の皆様にも深く感謝します。

Received November 3, 2009, Accepted November 22, 2009,
Published December 31, 2009

参考文献

1. Woodward, R. B., Closs, G. L. Goff, E. Le., Ayer, W. A., Dutler, H., Leimgruber, W., Beaton, J. M., Hannah, J., Lwowski, W., Bickelhaupt, F., Hauck, F. P., Sauer,

- J., Bonnett, R., Ito, S., Valenta, Z., Buchschacher, P., Langemann, A., and Volz, H. (1960) The Total Synthesis of Chlorophyll, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3800–3802.
2. Ruiz, J., Lafuente, G., Marcen, S., Ornelas, C., Lazare, S., Cloutet, E., Blais, J.-C., and Astruc, D. (2003) Construction of Giant Dendrimers Using a Tripodal Building Block, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 7250–7257.
3. Wong, S. K., Sytnyk, W., and Wan, J. K. S. (1972) Electron spin resonance study of the self-disproportionation of some semiquinone radicals in solution, *Can. J. Chem.* 50, 3052–3057.
4. Ort, D. R., and Yocum, C. F. (1996) Light Reactions of Oxygenic Photosynthesis, in *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions*, pp 1–9, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.
5. Steinberg-Yfrach, G., Liddel, P. A., Hung, S.-C., Moore, A. L., Gust, D., and Moore, T. A. (1997) Conversion of light energy to proton potential in liposomes by artificial photosynthetic reaction centres, *Nature*, 385, 239–241.
6. Kucera, J. (1986) The polymeric p- and o-quinones as the reactive supports for the enzymes immobilization, *Biotech. Bioeng.* 28, 110–111.
7. Takada, K., Gopalan, P., Ober, C. K., and Abruna, H. D. (2001) Synthesis, Characterization and Redox Reactivity of Novel Quinone-Containing Polymer, *Chem. Mater.* 13, 2928–2932.
8. Tomalia, D. A., Naylor, A. M., and Goddard, W. A. III. (1990) Starburst Dendrimers: Molecular-Level Control of Size, Shape, Surface Chemistry, Topology, and Flexibility from Atoms to Macroscopic Matter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29, 138–175.
9. Kikuzawa, Y., and Nagata, T. (2004) Synthesis and Properties of New, Spatially Relaxed Dendrons Containing Internal Carboxyl Groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 77, 993–1000.
10. Valerio, C., Fillaut, J.-L., Ruiz, J., Guittard, J., Blais, J.-C., and Astruc, D. (1997) The Dendritic Effect in Molecular Recognition: Ferrocene Dendrimers and Their Use as Supramolecular Redox Sensors for the Recognition of Small Inorganic Anions, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 2588–2589.
11. Leventis, N., Yang, J., Fabrizio, E. F., Rawashdeh, A.-M. M., Oh, W. S., and Sotiriou-Leventis, C. (2004) Redox-Active Start Molecules Incorporating the 4-Benzoylpyridinium Cation: Implications for the Charge Transfer Efficiency along Branches vs Across the Perimeter in Dendrimers, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 4094–4095.
12. Turrin, C.-O., Chiffre, J., de Montauzon, D., Balavoine, G., Manoury, E., Caminade, A.-M., and Majoral, J.-P. (2002) Behavior of an Optically Active Ferrocene Chiral Shell Located within Phosphorus-Containing Dendrimers, *Organometallics* 21, 1891–1897.
13. Loiseau, F.; Campagna, S.; Hameurlaine, A., and Dehaen, W. (2005) Dendrimers Made of Porphyrin

- Cores and Carbazole Chromophores as Peripheral Units. Absorption Spectra, Luminescence Properties, and Oxidation Behavior, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11352–11363.
14. Rajesh, C. S., Capitosti, G. J., Cramer, S. J., and Modarelli, D. A. (2001) Photoinduced Electron-Transfer within Free Base and Zinc Porphyrin Containing Poly(Amide) Dendrimers, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10175–10188.
 15. Kikuzawa, Y., Nagata, T., Tahara, T., and Ishii, K. (2006) Photo- and Redox-Active Dendritic Molecules with Soft, Layered Nanostructures, *Chem. Asian J.* **1**, 516–528.
 16. Nagata, T., and Kikuzawa, Y. (2007) An approach towards artificial quinone pools by use of photo- and redox-active dendritic molecules, *Biochim. Biophys. Acta*, **1767**, 648–652.
 17. Eisenberg, R., and Gray, H. B. (2008) Preface on Making Oxygen, *Inorg. Chem.* **47**, 1697–1699.
 18. Semmelhack, M. F., Chou, C. S., and Cortes, D. A. (1983) Nitroxyl-Mediated Electrooxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4492–4494.
 19. Ma, Z., and Bobbitt, J. M. (1991) Organic Oxoammonium Salts. 3. A New Convenient Method for the Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones, *J. Org. Chem.* **56**, 6110–6114.
 20. Nagasawa, T., Allakhverdiev, S. I., Kimura, Y., and Nagata, T. (2009) Photooxidation of alcohols by a porphyrin/quinone/TEMPO system, *Photochem. Photobiol. Sci.* **8**, 174–180.
 21. Nagata, T., Kikuzawa, Y., Nagasawa, T., and Allakhverdiev, S. I. (2009) Single-Molecular Quinone Pools: A Synthetic Model of Biochemical Energy Transducer, *Trans. MRS Jpn.* **34**, 505–508.
 22. Aikawa, K., and Nagata, T. (2000) Synthesis of a dinucleating ligand xanthene-bis(tris(2-pyridylmethyl)amine) and its manganese complex, *Inorg. Chim. Acta*, **306**, 223–226.
 23. Nagata, T., and Tanaka, K. (2000) Pentadentate Terpyridine-Catechol Linked Ligands and Their Cobalt(III) Complexes, *Inorg. Chem.* **39**, 3515–3521.
 24. Kon, H., and Nagata, T. (2009) Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes, *Inorg. Chem.* **48**, 8593–8602.
 25. Nagata, T. (1997) Synthesis and Characterization of Porphyrin-Dimanganese Composite Molecules, *Chem. Lett.* 127–128.
 26. Nagata, T., Kikuzawa, Y., and Osuka, A. (2003) Synthesis and photoreaction of a porphyrin-Co(III)-complex linked molecule, *Inorg. Chim. Acta*, **342**, 139–144.
 27. Cotton, F. A., and Wilkinson, G. (1988) Cobalt, in *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, pp 724–741, Wiley Interscience, New York, USA.
 28. Geiger, T., Nottenberg, R., Pelaprat, M.-L., and Grätzel, M. (1982) Effect of Doping and Solution Redox Relays on the Efficiency of Photocathodic Processes at the p-InP/Water Interface, *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2507–2516.
 29. Sargeson, A. M. (1984) Encapsulated Metal Ions, *Pure Appl. Chem.* **56**, 1603–1619.
 30. Kellett, R. M., and Spiro, T. G. (1985) Cobalt(I) Porphyrin Catalysis of Hydrogen Production from Water, *Inorg. Chem.* **24**, 2373–2377.
 31. Koelle, U., and Paul, S. (1986) Electrochemical reduction of protonated cyclopentadienylcobalt phosphine complexes, *Inorg. Chem.* **25**, 2689–2694.
 32. Fihri, A., Artero, V., Razavet, M., Baffert, C., Leibl, W., and Fontecave, M. (2008) Cobaloxime-Based Photocatalytic Devices for Hydrogen Production, *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 564–567.
 33. Sheffold, R., Rytz, G., Walder, L., Orlinski, R., and Chilmonczyk, Z. (1983) Formation of C–C Bonds Catalyzed by Vitamin B₁₂, *Pure Appl. Chem.* **55**, 1791–1797.
 34. Nagasawa, T., and Nagata, T. Unpublished result.
 35. Nagasawa, T., and Nagata, T. (2007) Synthesis and electrochemistry of Co(III) and Co(I) complexes having C₅Me₅ auxiliary, *Biochim. Biophys. Acta*, **1767**, 666–670.
 36. 「愚公移山」、列子、湯問篇。

Building Photosynthesis from Artificial Molecules: Quinone Pool and Neighborhood

Toshi Nagata*

National Institutes of Natural Sciences, Institute for Molecular Science