

論文内容の要旨

博士論文題目 Construction of Photosynthetic System by Using
Imidazolylporphyrinatozinc(II) Dimer
(イミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体を用いた光合成システムの構築)

氏名 尾関 秀謙

(論文内容の要旨)

目的：緑色植物やバクテリアの光合成膜ではアンテナ部分で太陽光を効率よく集光し、反応中心で集めた光エネルギーをほぼ 100 %の量子収率で化学エネルギーに変換して、その後の様々な化学反応を行っている。本論文ではこのような優れた天然の光合成システムを超分子組織化の手法を用いて比較的容易に構築することによって、光合成のエネルギー変換メカニズムを解明し、クリーンで高効率な光電変換システムの構築を目指している (Chapter 1)。

結果：中心金属のないポルフィリン (Fb ポルフィリン) に、イミダゾールと亜鉛の相補的配位結合により超分子組織化したイミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体をアンテナ分子として三つ結合させた化合物を新規に合成した。そして定常蛍光測定から、三つのアンテナ分子から Fb ポルフィリンへエネルギー移動すること明らかにした。さらに生体膜分子であるリポソーム中でこれらの分子を超分子組織化することに成功し、溶液中と同様のエネルギー移動が確認された (Chapter 2)。

光合成反応中心ではスペシャルペアと呼ばれるクロロフィル二量体が励起されることにより、より酸化還元電位の低いフェオフィチン、さらにキノンへ高効率な電子移動が行われている。しかしながら、このスペシャルペア構造の役割については、あまり明確な議論がなされていなかった。そこで、まずイミダゾールと亜鉛の相補的配位結合により超分子組織化したイミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体を合成し、CV、DPV および UV-vis 測定により、生じたカチオンラジカルが二つのポルフィリン間で非局在化することを証明し、さらにイミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体に電子受容体としてピロメリットイミドを結合させたスペシャルペア電荷分離モデルを新規に合成し、その光励起電子移動について参照モノマーと比較検討した。そして過渡吸収測定により電子移動速度を求め二量体は単量体よりも電子移動が著しく有利になる (電荷分離が加速され、一方電荷再結合が減速する) ことを明らかにした。これらの結果はダイマー形成によってカチオンラジカルが非局在化することによりイオンの有効半径が大きくなり、再配列エネルギーが小さくなったため電荷分離反応は加速され、電荷再結合反応は減速されたと結論され、反応中心におけるスペシャルペア構造の役割を明らかにした (Chapter 3)。

結論：イミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体を用いて、光合成アンテナ複合体モデルを合成し、天然と同様な脂質 2 分子膜中でのエネルギー伝達を再現することに成功した。またイミダゾリル亜鉛ポルフィリン二量体を用いた反応中心スペシャルペア電荷分離モデルの合成し、その電荷分離挙動を参照モノマーと比較することにより、スペシャルペア二量体構造の役割を明らかにした。このポルフィリン二量体は、合成が容易かつ安定であり、本研究をもとに、エネルギー伝達およびエネルギーの非局在化を利用した様々な有機デバイス (有機太陽電池など) への応用が期待される (Chapter 4)。

(論文審査結果の要旨)

天然の光合成バクテリアでは、光収穫複合体で太陽光を効率よく集光し、反応中心複合体で集めた光エネルギーをほぼ 100 %の量子収率で化学エネルギーに変換して、その後の様々な化学反応を行っている。これら光収穫複合体(LH2、B850)および反応中心複合体は、バクテリオクロフィル 2 量体を基本ユニットとしている。しかしながらこの 2 量体の果たす役割は、未だあまり明確にされておらず、学術的に非常に注目されている。

本論文では、バクテリオクロフィル 2 量体モデルとしてイミダゾリル亜鉛ポルフィリン 2 量体を用い、光合成システムの構築に成功し、以下の重要な結果を得た。

1. イミダゾリル亜鉛ポルフィリン 2 量体を用いた光合成光収穫システムの構築に成功した。超分子組織化法を用い、光合成光収穫モデルを合成し、周囲の 3 つのイミダゾリル亜鉛ポルフィリン 2 量体から中心の Fb ポルフィリンへエネルギー移動を行わせることに成功した。

2. イミダゾリル亜鉛ポルフィリン 2 量体を用いた光合成光収穫システムの脂質 2 分子膜中への導入に成功した。光収穫複合体モデルの末端にカルボキシル基を導入することにより、エーテル注入法を用いて、脂質 2 分子膜中への導入を可能とし、膜中でクロロホルム溶媒中と同様のエネルギー移動が確認された。この成果は、今後膜中でのエネルギーの蓄積および天然の光合成反応を人工的に行うことを可能にすることと期待される。

3. 反応中心におけるスペシャルペア構造の役割を明らかにした。イミダゾリル亜鉛ポルフィリン 2 量体の CV、DPV および UV-vis 測定により、生じたカチオンラジカルが二つのポルフィリン間で非局在化することを証明し、またこの 2 量体を用いて光合成反応中心複合体モデルを合成し、その光励起電子移動について参照モノマーと比較検討した。そして過渡吸収測定により電子移動速度を求め二量体は単量体よりも電子移動が著しく有利になる(電荷分離が加速され、一方電荷再結合が減速する)ことを明らかにした。これらの結果は、マーカス理論を適用することにより、ダイマー形成によってカチオンラジカルが非局在化することによりイオンの有効半径が大きくなり、再配列エネルギーが小さくなったため電荷分離反応は加速され、逆に電荷再結合反応は減速されと説明される。反応中心におけるスペシャルペア構造の役割を明らかにしたことは、今後の人工光合成の展開に大きく貢献するものと考えられる。またカチオンラジカルが非局在化することにより電子移動を有利にするというこれらの原理は、有機太陽電池などの様々な有機デバイスへの応用が期待される。

バクテリオクロフィル 2 量体に非常に類似した構造および機能を有するポルフィリン 2 量体を用いた光合成システムの構築の報告例はこれまでなく、本論文は、初めて合成ポルフィリン 2 量体を用いて天然の 2 量体構造の役割を明らかにしたことを記述したものであり、今後の人工光合成および有機デバイスの展開に大きく貢献するものと考えられる。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認めた。