

論文内容の要旨

博士論文題目 Light-Harvesting Macroring Accommodating a Tripodal Acceptor
Ligand ～Toward LH1-RC Model～
(トリポッド型アクセプター配位子を内包する光捕集ポルフィリンマクロリング
～LH1-反応中心モデルを目指して～)

氏 名 倉持 悠輔

(論文内容の要旨)

天然光合成器官は太陽光を効率よく集光し、ほぼ 100%の量子収率で化学エネルギーへと変換している。本研究では、紅色光合成細菌中で光捕集と電荷分離を行う LH1-反応中心(RC)系の構築を目指して、相補的配位に基づく超分子的手法をトリスポルフィリン亜鉛錯体に適用し、自己組織化により未配位のポルフィリン亜鉛サイトを有する光捕集ポルフィリンマクロリングの構築を行った。この未配位亜鉛サイトを足場として天然の RC にあたる電子アクセプター分子を配位結合にて導入した。以下に各章の概要を示す。

第一章では紅色光合成細菌中の光捕集錯体と反応中心について概観した。また、ポルフィリンを用いた光捕集錯体と反応中心の人工模倣系について紹介し、イミダゾールと亜鉛の相補的配位結合を用いたこれまでの報告例を基に本研究の背景と目的を述べた。第二章では LH1 に相当するポルフィリンマクロリングを相補的配位に基づくトリスポルフィリンの自己集積により構築し、その合成手法や構造同定について記述した。得られたポルフィリンマクロリングの光化学特性を定常光、時間分解分光測定により調べ、ポルフィリン集積による蛍光量子収率の減少が見られないことやマクロリング内での数ピコ秒オーダーの速い励起エネルギーホッピングが観測されたことなどから、天然の LH1 に類似した光捕集錯体能有していることを確認した。さらにこのポルフィリンマクロリングがトリポッド型ピリジル配位子を内包し LH1 モデルとして適用できることを、テトラポッド型モデル配位子との滴定実験により確認した。第三章ではテトラポッド型ピリジル配位子の一つのピリジル基を電子アクセプター分子のピロメリットジイミドやフラーレンにて置換したトリポッド型アクセプター配位子を合成し、ポルフィリンマクロリングへの導入を、電荷分離を促進させるベンゾニトリル中にて行った。その際の UV-vis 吸収と蛍光スペクトル変化から結合定数を算出し、これら配位子は極性溶媒のベンゾニトリル中においても 10^7 M^{-1} 以上という非常に大きな結合定数でマクロリングと複合体を形成することを示した。また、アクセプター配位子導入に伴いポルフィリンマクロリングの蛍光強度減少が観測され、ポルフィリンから電子アクセプター分子への光誘起電子移動が示唆された。第四章では各章で得られた知見を要約し本研究の結論と今後の展望について記述した。

本論文で提案した天然の LH1-反応中心複合体に類似した光捕集ポルフィリンマクロリング/電子アクセプター錯体は、ポルフィリンユニット分子の自己組織化と単純な混合操作により比較的容易に構築できるため、効率よい光機能有機デバイスの構築における応用展開に大いに寄与すると考えられる。

(論文審査結果の要旨)

光合成において希薄な太陽光は光捕集錯体によって効率よく集光され、集められた光エネルギーはほぼ 100% の量子収率で化学エネルギーへと変換されている。紅色光合成細菌の光捕集錯体 (LH2 B850、LH1) および反応中心のスペシャルペアは slipped-cofacial 配向をしたバクテリオクロフィルダイマーを構成単位としており、これらダイマー構造は高速エネルギー移動や電荷分離の促進など重要な役割を担っている。

本論文では、イミダゾールと亜鉛の相補的配位により形成されたポルフィリンダイマーを有し光捕集を行う LH1 系に類似した光捕集マクロリングを構築し、ここに電子アクセプターを配位結合により導入し LH1-反応中心モデル系を構築することに成功している。本論文で得られた成果を以下に記述した。

1. イミダゾールトリスポルフィリン亜鉛錯体は、イミダゾールと亜鉛の非常に強い相補的配位により自己集積的にトリスポルフィリン 3 量体からなるポルフィリンマクロリングを選択的に形成した。超分子の手法の特長を生かし、マクロリングのような高次環状構造物を比較的簡単な構成ユニットから定量的に得られることを示した。

2. 詳細な NMR 解析により組織体のリング構造を証明すると共に 2 つの構造異性体が存在することを示した。

3. 定常光、時間分解分光測定からポルフィリンマクロリングがポルフィリン集積による蛍光失活を完全に回避し、また励起エネルギーが数ピコ秒のタイムスケールでマクロリング内をホッピングしていることを確認した。未配位の亜鉛ポルフィリン単量体ユニットを含むマクロリングにおいても天然光合成系と類似の光捕集機能を失っていないことを示している。

4. トリポッド型構造をもつピリジル配位子がマクロリングの未配位亜鉛ポルフィリンサイトへの 3 点配位を介して非常に強く結合し、極性溶媒であるベンズニトリルにおいても 10^7 M^{-1} 以上という非常に大きな結合定数を示した。更に、電子アクセプター分子としてピロメリットジイミドやフラーレンを導入したトリポッド型配位子は、極性溶媒中、希釈条件下においてもマクロリングと非常に安定な複合体を形成し、光誘起電子移動に起因すると考えられるポルフィリンの高効率蛍光消光を示した。電荷分離反応を目指した電子アクセプターとポルフィリン亜鉛錯体の超分子系で、ベンズニトリルのような極性溶媒中、希釈条件下でほぼ等量のアクセプター配位子添加により安定な複合体を形成できた報告例はこれまでなく、本論文の系は過剰な配位子添加をすることなしに複合体を得られるという点において分光測定上、非常に有用である。

本論文で提案した天然の LH1-反応中心複合体に類似した光捕集ポルフィリンマクロリング/電子アクセプター錯体は、ポルフィリンユニット分子の自己組織化と単純な混合操作により比較的容易に構築できるため、学術的な価値のみならず、効率よい光機能有機デバイス形成における応用展開にも大いに寄与すると考えられる。よって、審査員一同は本論文が博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認めた。