

論文の内容の要旨

氏名：篠 崎 喜 脩

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：Self-Assembly of Synthetic Zinc Chlorophylls: Structure Control for Light Harvesting

(合成亜鉛クロロフィルの自己集合—光捕集のための構造制御—)

本論文は、含窒素ヘテロ環を有する亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合による新規な光捕集アンテナモデルの構築と、そのアンテナとしての有望性について論じたものである。

光合成では、太陽光を有効活用するための光捕集系が存在する。この系は、光化学反応を誘起する光化学反応中心 (RC) と、RC へ励起エネルギーを供給する光捕集アンテナ系からなる。アンテナ系では、無数の色素分子が秩序高く配列しており、RC への高効率および高速な励起エネルギー移動が可能となっている。

近年盛んに研究されている太陽光エネルギー変換の高効率化のためには、人工光捕集アンテナの利用が一つの可能性である。人工アンテナには 1) 幅広い光吸収スペクトルを示すこと、2) 広い光吸収断面積を有すること、3) 高効率な励起エネルギー移動が可能であることが望まれるが、設計指針の具体化のためには、さらなるアンテナモデルの構築が必要である。このような背景のもと、本論文では、吸収スペクトル領域の広いクロロフィル系色素を用いて、新規なアンテナモデルを構築するとともに、その高次構造を制御することで、効率良い励起エネルギー移動経路を有する会合体の探索を目的とした。

モデル構築には、特別な技術を必要としない超分子的手法を採用した。具体的には、自然のアンテナ系でのクロロフィル分子が、タンパク質中のイミダゾール基内の窒素とクロロフィル中心のマグネシウム原子間での軸配位結合により固定されていることに学び、含窒素ヘテロ環を有する亜鉛クロロフィルの分子間軸配位結合による自己集合を利用し、アンテナモデルの構築を図った。

本論文は、7章より構成されている。

第1章では、自然における光捕集アンテナに関して概説し、その構造および機能の理解を読者に促すとともに、研究者が如何にその機能を人工的に模倣してきたかについて述べることにより、本研究の位置づけを示した。

第2章では、リード化合物であるビニルピリジンが付与された亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合体の構造解析と、集合体のアンテナとしての有望性について論じた。本章で得られた知見を以下に示す。

- ・ 亜鉛クロロフィル分子内のピリジン部位の窒素とクロロフィル中心の亜鉛との分子間軸配位結合が確かに自己集合の駆動力になること。
- ・ 上記の分子間相互作用により、クロロホルム中で、環状四量体を生成すること。
- ・ 上記の分子間相互作用により、結晶中で、前例のない二重らせん構造を有する配位ポリマーを形成すること。
- ・ 二重らせん配位ポリマー内では、*intrastrand* 経路より、*interstrand* 経路の Förster エネルギー移動の方がより効率よく起こり得ること。

第3章では、オキサゾールが付与された亜鉛クロロフィル誘導体の自己集合構造を調査した。本章で得られた結果を以下に示す。

オキサゾール部位の窒素原子とクロロフィル中心の亜鉛原子間での分子間軸配位結合が駆動力となり、

- ・ クロロホルム中で、環状三量体を形成すること。
- ・ 結晶中で、イス型の配位ポリマーを形成すること。

第4章では、第2および3章より得られた「亜鉛クロロフィル分子内の配位部位の構造が、配位ポリマーの高次構造を変化させる」という知見より、4-フェニル (4Py) または3-フェニルピリジン (3Py) を有する亜鉛クロロフィル位置異性体を自己集合させることで、配位ポリマーの高次構造制御を行った。さらに、その高次構造がポリマー内でのエネルギー移動効率に大きな影響を及ぼすことを理論的に示した。以下に本章で得られた知見を示す。

- ・ 4Py はイス型の配位ポリマーを形成すること。
- ・ 3Py はらせん状の配位ポリマーを形成すること。

- ・ らせん構造はイス型構造に比べ、格段に高いポリマー内エネルギー移動効率を有すること。
- ・ 高次構造の変化に伴うクロロフィル分子間の配向の変化がポリマー内エネルギー移動効率の決定因子の一つであることから、高次構造制御が重要であること。

第5章からは、溶液中で形成される環状会合体のアンテナとしての利用性を追求した。

第5章では、亜鉛クロロフィル環状会合体のアンテナとしての応用可能性を検討する上で必要な「溶解性」の向上を図る上で好ましい分子設計を探求した。本章で得られた知見を以下に示す。

- ・ 亜鉛クロロフィル分子へのデンドロンの導入は環状会合体の溶解性を向上させること。
- ・ ベンゼン溶液中でも環状会合体の形成が可能であること。
- ・ 本章で用いたデンドロンの世代および側鎖は、環状会合体の安定性に影響を及ぼさないこと。

第6章では、第5章で得られた分子設計指針を基にして合成された亜鉛クロロフィル誘導体 **ZnPy** と、電子アクセプターとしてフラレーン¹を有する亜鉛クロロフィル誘導体 **ZnPyC₆₀** を用いて、環状会合体のアンテナとしての有望性に関して論じた。以下に本章で得られた知見を示す。

- ・ **ZnPy** と **ZnPyC₆₀** の共集合によって環状会合体の構築が可能であること。
- ・ 共会合体内でのエネルギー移動を示す消光現象が観測されたこと。

第7章において、研究成果を総括すると共に、今後の研究方針を示した。

本論文では、亜鉛クロロフィル配位ポリマーという新規な光捕集アンテナモデルを提案するとともに、その高次構造を制御することで、有望な配位ポリマーの探索を行った。さらに、異種の亜鉛クロロフィル誘導体の共集合という手法により、環状会合体のアンテナとしての応用可能性を示した。独立して安定な配位ポリマーの構築、環状共会合体内での光物理過程の定量的な評価、そして、これらのアンテナモデルの光電変換素子等との複合化等、人工光捕集アンテナの実現に向けた課題も明確になった。