

論文審査の結果の要旨

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—)

審査委員：（主査） 教授 大 月 穰

（副査） 教授 仁 科 淳 良 客員教授 岩 村 秀

地球上のすべての生物は、生命維持に必要なエネルギーを植物や細菌の光合成に依存している。光合成は太陽光エネルギーを利用して二酸化炭素と水から有機分子を合成する一連のプロセスである。天然の光合成は太陽光利用のお手本であり、そのしくみの人工的な再現には、自然をよりよく理解するという科学的意義があり、さらに、将来の人工的な太陽エネルギー変換システムにつながる可能性がある意義深い試みである。

光合成の最初は、太陽光を吸収する段階であるが、ここで自然は、光捕集アンテナとよばれる分子集合体を用いている。光捕集アンテナはクロロフィルという分子の集合体であり、この集合体によって太陽光を効率よく吸収し、そのエネルギーを光合成の反応中心に集め、エネルギーおよび物質変換をスタートさせる。光捕集アンテナの要は、効率的なエネルギー移動を達成するための多くのクロロフィル分子の配置を、自然が精密に設計し、実現していることである。本論文には、人工的に改変したクロロフィル分子が集合体を形成することを見いだした結果にもとづいて、積極的に集合構造を構築し、人工的な光捕集アンテナ構築のための構造的、光物性的検討を行った結果がまとめられている。いくつか集合構造は、結晶構造解析という手法によって、原子レベルで解明されている。中でも特筆すべきは、ある人工クロロフィル分子が遺伝子 DNA を想起させる二重らせん状の集合構造を形成することが見いだされたことであり、人工的に分子を配置する、あるいは組み立てる、超分子化学的手法の可能性の高さが示されている。

第1章では、まず、本研究の「お手本」である天然の光合成のしくみが概説され、特に光捕集アンテナについて、その構造とエネルギー移動速度などの現在の知見がまとめられている。そして、天然の光捕集アンテナを手本として人工の光捕集アンテナとなりうる分子集合体を構築しようという既報の試みが紹介され、本研究の背景が説明されている。

本研究で構築する分子集合体の特徴は、以下の点である。

1. 天然のクロロフィルをベースとしていること。多くの既報の光捕集アンテナモデルは、合成の容易さから、クロロフィルに類似した人工の化合物であるポルフィリンを色素として用いているものが多い。本研究で用いられたクロロフィル誘導体は、ポルフィリンに比べてより天然に近いという特徴の他に、より長波長領域に大きな吸収をもつという有用性もある。

2. クロロフィルの中心金属を天然のマグネシウムから亜鉛に換えてあり、分子としての安定性が向上している。

3. 上記2とも関連して、中心金属に亜鉛を含むクロロフィルは、ピリジンなどの窒素を含む分子と、溶液中で混合するだけで可逆的に配位結合するという性質がある。この配位結合の方向性、可逆性が、本研究で分子集合体をつくる中心戦略として利用されている。

第2章は、本研究展開のきっかけとなったビニルピリジン部位をもつクロロフィル誘導体の集合特性について明らかにされた結果がまとめられている。溶液中では、4つの分子が環状に集合した構造をとることが、さまざまな測定結果から導きだされている。環状構造を形成している天然の光捕集アンテナも知られており、人工クロロフィルでも環状構造を形成することは示唆的である。この分子の単結晶が作成され、X線結晶構造解析によってその構造が明らかにされた。その構造中では、一つのクロロフィル分子中のビニルピリジンが次のクロロフィル分子中の亜鉛に配位結合し、全体として少しねじれた形につながっている。このねじれたつながり方が連続する結果、形成する配位ポリマーはらせん状となる。興味深いことに、2本のらせん状配位ポリマーが互いに巻き付いた二重らせん構造となっていることが明らかにされた。これは、冒頭で述べたように、DNAの二重らせんを思い起こさ

せる構造であり、人工分子構造物として、最も複雑で美しいもののひとつであるといえるだろう。本章の内容は化学分野のトップジャーナルである米国化学会 Journal of the American Chemical Society 誌に掲載されたが、査読者の一人は、この原稿を citation classic になりうると評した。citation classic というのは、当該分野の論文には必ず引用されるであろう代表的な論文という意味である。

第3章では、前章のピリジンに代えてオキサゾールという酸素と窒素を含む構造を配位部位としてもつクロロフィル誘導体を合成し、その集合構造を明らかにしている。これまでに、オキサゾールに関しては、亜鉛ポルフィリンや亜鉛クロロフィルへの配位が調べられたことがなかったという意味でもこの系は新しい。この化合物についても、溶液中でやはり環状集合体を形成することに加え、単結晶構造を明らかにしてある。結晶構造は、らせん状ではなく、階段状の配位ポリマーであった、また、分子集合の平衡モデルを用いて、配位性クロロフィル分子が、溶液中では環状集合体が主要な成分であるにもかかわらず、結晶中では配位ポリマーになる理由を明らかにしてある。

第4章では、再びピリジンを配位部位としてもつクロロフィル分子を用いているが、今度は、ピリジン中の窒素原子の位置を変えて、生成する単結晶構造がどのように変化するかを明らかにしてある。分子構造の一部分だけを変化させた分子から単結晶を作成し、一方のクロロフィルからは階段状の配位ポリマーが、他方からはらせん状の配位ポリマーが生成することが明らかにされた。この結果は、分子設計によって分子集合構造を予想できる可能性を示しており、望みの構造をもつ分子集合体を構築する際の指針となることが期待される。本章の内容は、王立化学会（英国）CrystEngComm 誌に掲載されているが、査読者の評価が高く、掲載号の表紙に採択された。

第5章では、配位性クロロフィル誘導体にデンドロンとよばれる、枝分かれした炭化水素などの部位を導入した大きな分子が系統的に合成され、溶液中での集合構造が調べられている。デンドロンが導入されることによって、溶媒に対する溶解性が向上し、溶液中での集合構造をより詳細に調べることが可能となった。この結果は、次章におけるエネルギー捕集機能をもつ集合体用の分子設計にいかされている。

ここまでの章では、各種配位性クロロフィル分子が合成され、それらが形成する集合構造が明らかにされている。これに対し、第6章では、形成された集合構造にエネルギー捕集機能があること、それも極めて効率よくエネルギー捕集が達成され、さらに光捕集と電荷分離という光合成の初期過程が再現されていることが述べられている。配位性クロロフィルに電子を受容するサッカーボール型分子であるフラレーンを結合した分子が合成された。この分子ではクロロフィルの発光が大きく消光されており、クロロフィルの光励起状態から効率よくフラレーンへ電子移動がおこることが示されている。この分子とフラレーンをもたない配位性クロロフィルを混合したところ、本来発光を示すはずのフラレーンをもたない配位性クロロフィルの発光までもが大きく消光される結果が示された。この結果は、フラレーンをもたないクロロフィルの光励起状態から励起エネルギーがフラレーンをもつクロロフィルに移動し、そこで電子移動が達成されたことを強く示唆している。本章の結果によって、これまでに明らかにされた人工クロロフィル集合構造体に、実際に光捕集機能が備わっていることが示された。

第7章では、以上の内容が総括され、光捕集アンテナ実現へ向けた展望が述べられている。以上、本論文でまとめられている内容は、本論文の提出者が主体となって行った研究である。このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成27年2月19日