

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Construction and Function of an Artificial  
Light Harvesting Antenna Complex  
(人工光捕集アンテナ複合体の構築と機能)

氏名 高橋 良一

### (論文内容の要旨)

天然の光合成光捕集系は、高い量子収率で光エネルギーの捕獲と伝達機能を担っている。1995年にX線結晶構造が解明された光捕集複合体LH2のB850リングは、バクテリオクロロフィル*a*の2量体を基本ユニットとした高次の大環状構造を有している。

本研究では、1994年にKobuke, Miyajiが提案したイミダゾリル置換ポルフィリンの相補的配位二量体形成の構築原理に則り、2つのイミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体を1,3-フェニレン架橋により120度の角度で連結することで、LH2に極めて近い環状組織体をタンパク質の介在なしに構築することに成功した。以下に各章の要旨を示す。

第1章では、天然の光合成系を特に光捕集系に注目して概観した。また、光捕集系を模倣した人工系を紹介し、所属研究室における従来の報告例を基に本研究の背景を述べた。第2章では、環状組織体の基本ユニットとなるビス(イミダゾリル)ゲートルポルフィリンフリーベース体の合成方法について記述した。Lindsey法を参考に、合成上の改良点を詳述した。また、ゲートルポルフィリンに生来存在する回転異性体について、温度可変核磁気共鳴分光による解析結果を記述した。第3章では、ゲートルポルフィリンの亜鉛錯体の構造評価について記述した。ゲートルポルフィリンへの亜鉛導入直後は幅広い分子量分布を有することを、ゲル浸透クロマトグラフィーにより観測した。配位性溶媒の添加・除去に伴う組織体の解離・再配列という再組織化法をゲートルポルフィリン亜鉛錯体に適用した結果、分子量分布が2成分にほぼ完全に収束した。また、固体基板上へスピンコートした組織体の構造を原子間力顕微鏡により測定し、均一な粒子像の分布を観測した。さらに、導電性基板を用い、走査型トンネル顕微鏡により内部が空洞のリング構造の観測に成功した。これらの結果は溶液中、固体状態でこれら組織体の高い安定性を示した。更に溶液X線小角散乱測定により、収束した2成分の組織体の会合数を評価したその結果、各成分は高分子量側から6量体、5量体と帰属された。第4章では、環状組織体の機能評価を記述した。定常光分光による環状組織体の光吸収、蛍光特性を述べた。さらに、環状組織体を構成するポルフィリン成分間の励起エネルギーの移動蛍光消光実験により評価した。Stern-Volmerプロットから、モデル化合物テトラフェニルポルフィリン亜鉛錯体に対し、7.2倍の傾きを与えた。拡散律速の消光過程を解析し、環状組織体構成ポルフィリン内での励起エネルギーの非局在化を評価した。第5章では、各章の知見を要約し、本研究の結論と今後の展開について記述した。

これまで、基本ユニットに2量体構造を用いた大環状アンテナ錯体の形成と機能についての報告例はなく、本学位論文は初の環状組織体の合成、構造と機能評価の達成を記述している。

## (論文審査結果の要旨)

天然の光合成生物は、太陽からの光エネルギーの捕集と伝達とを効率良く行う様々な構造の光捕集系を発達させている。紅色光合成細菌の光捕集複合体 LH2 の B850 リングは、バクテリオクロフィル *a* の 2 量体構造を基本ユニットとした高次のリング構造を有している。タンパク質の構造解析と、分光学的測定から、光合成の初期過程は、量子力学の基本原理を巧妙に組み合わせた系であることが明らかとなり、学際的に注目されている。

本論文では、2 つのイミダゾリル置換ポルフィリン亜鉛錯体を 1,3-フェニレン架橋により 120 度の角度で連結することで、LH2 に極めて近い環状組織体をタンパク質の介在なしに構築することに成功し、以下の重要な結果を得ている。

1. ポルフィリン合成の副反応であるメゾ位の交換反応を抑制し、イミダゾリル基を有するゲブルポルフィリンの合成に成功した。典型的な芳香族、脂肪族置換基について報告されていた Lindsey 法をヘテロ環であるイミダゾリル基に拡張し、交換反応の抑制に成功したのは合成化学的な見地から意義深い。

2. ゲブルポルフィリン亜鉛錯体の環状組織体の形成に成功した。ポリマー成分とオリゴマー成分の混合物として得られたゲブルポルフィリン亜鉛錯体を、大希釈条件下で配位性溶媒の添加・除去に伴って組織体を解離・再配列させる再組織化法を適用した結果、分子量分布が 2 成分にほぼ完全に収束した。大希釈条件下の再組織化法を用いて、ポリマー成分が低分子量の 2 成分に収束したことは興味深い結果である。

3. 新規な超分子集合体の構造評価方法を提案した。本学位論文で得られた環状組織体は、核磁気共鳴分光や質量分析といった有機合成化学的に一般的な構造評価法の適用が困難であった。そこで、ゲル浸透クロマトグラフィー、X 線小角散乱法により溶液中の原子間力顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡により基板上の構造評価を行った。このような機器分析法の組み合わせにより、数ナノメートルサイズの環状組織体の構造評価法を提示したのは、今後の超分子化学の展開に貢献すると考えられる。

4. 蛍光消光実験と拡散律速の動力学により環状組織体の光捕集機能を評価した。亜鉛テトラフェニルポルフィリンとの比較により、環状組織体は高い消光効率を与えた。さらに、拡散律速の消光過程を解析し、環状組織体内部における励起状態の非局在化を評価した。これまでのポリマー中の色素間のエネルギー移動評価法をポルフィリン系に適用することで、通常検出が困難な同種分子間のエネルギー移動を定常分光により評価した。

基本ユニットに 2 量体構造を用いた大環状アンテナ錯体の形成と機能についての報告例はこれまでなく、本論文は初の環状組織体の合成、構造と機能評価を記述したものである。評価法において、種々の新規なアプローチが展開されており、学術的な価値のみならず、ナノメートルサイズの科学・技術の発展に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。