

## 論文内容の要旨

### 博士論文題目 Pentagonal and Hexagonal Macrorings of Porphyrin Dimers Exhibiting Light-Harvesting Antenna Function

光捕集アンテナ機能を示す、ポルフィリン二量体から構成した大環状五量体および六量体

氏名 Fatin Hajjaj

#### (論文内容の要旨)

天然の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の変換を可能にしている。本研究では、紅色光合成細菌中で光捕集を行う LH2 アンテナ B850 錯体の構造的特徴に着目し、この構造を模倣した新規な光捕集ポルフィリンマクロリングを構築し、STM を用いてその構造的特徴を可視化すると共に、光物理化学的な性質を解析し、励起エネルギーの移動速度を測定している。以下に各章の概要を示す。

第一章では紅色光合成細菌の光捕集アンテナ錯体について概観した。また、このようなアンテナ機能体を人工的に構築している系について述べ、イミダゾール置換亜鉛ポルフィリンの相補的配位組織化法の特徴を述べ、本研究の背景と目的を述べた。第二章では *m*-ビス(エチニル)フェニレン連結ビスポルフィリンの合成とイミダゾール-亜鉛ポルフィリンの相補的配位結合を用いる自己組織化法による大環状構造体の合成について述べている。前者では菌頭カップリングを用いることにより、好収率でビスポルフィリンの合成を可能にしている。第三章では大環状組織体の構造解析を行っている。相補的配位体はメタセシス固定することにより、標的化合物の分子量に相当することを示すと共に、エチニル基を軸にした自由回転が許されることから、上下からの配位結合生成に伴う異性体のない極めて単純な NMR スペクトルが得られ、環状組織体の生成を証明している。更に高分解能の STM 画像は平面状の化合物特性によりサブ分子レベルの高解像度の画像を得ている。第四章では大環状アンテナ錯体の光物性を解析し、励起エネルギー移動が速やかに二量体間をホッピングにより移動していることを明らかにしている。五量体と六量体では明確な移動速度の違いが見られ、後者のより速やかな励起エネルギー移動はクロモフォア間の配向因子の良さに由来することを提案している。第五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ている。

本論文で提案したビス(エチニル)フェニレン連結基はカップリング反応によってポルフィリニル基との連結が可能な点で、合成収率の改善を可能にしている。またエチニル基を軸とする自由回転により、従来のバレル構造のアンテナ錯体と異なる形態の環状構造体の構築を可能にした。蛍光量子収率が高くアンテナ捕集機能として優れた特質である。天然のアンテナ光捕集機能の機能解析や効率のよい光機能有機デバイスの構築などにも寄与するところが大きいと考えられる。

### (論文審査結果の要旨)

光合成においては希薄な太陽光を光捕集錯体によって効率よく集光する光合成アンテナシステムが知られている。紅色光合成細菌のアンテナ機能体はX線結晶構造解析により大環状構造を有し、その美しい単純な構造により、光捕集機能の解析に最適と考えられ、種々の人工アンテナ系のターゲットとなっている。

本論文では、ビス(エチニル)フェニレン基を連結基とするビス(イミダゾールポルフィリン亜鉛錯体)を合成し、自己配位組織化により天然のアンテナ捕集錯体に類似した光捕集アンテナ機能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. *m*-ビス(エチニル)フェニレン連結ビスポルフィリンの合成を菌頭カップリングをキー反応として採用することにより、優れた収率で原料化合物の入手を可能にしている。従来のアルデヒドを用いた縮合法に比べ合成上の利点は大きい。

2. エチニル基の導入はポルフィリンと連結ユニット間の自由回転を可能にした。このことを吸収スペクトルとNMRスペクトルの温度可変測定から明らかにしている。従って従来バレル構造のアンテナ捕集体ではポルフィリン面への配位方向の違いに由来する異性体が存在していたが、本組織体の場合は単一の構造体で説明できる単純なNMRスペクトルが得られ、より明確な分子情報の入手を可能にしている。

3. 組織体分子の平面性はとりわけ高分解能のSTM測定に有効で、基板との密な接触により、従来のバレル型アンテナ組織体では不可能であったサブ分子レベルの高解像度の画像を提供することに成功している。

4. このようなビス(エチニル)フェニレン連結ビスポルフィリンは優れた蛍光量子収率を有している。配位組織体形成によっても蛍光量子収率を失うどころか、むしろ向上させる効果が認められ、フェニレン連結体に比べ約3倍に相当する10%の蛍光量子収率が得られている。

5. 大環状アンテナ錯体の5量体と6量体ではエネルギー移動速度が異なり、5量体では20ピコ秒であるのに対し、6量体では13ピコ秒であることを明らかにした。このような環員数の違いがホッピング速度に与える影響は以前のフェニレン連結ビスポルフィリンと同様な傾向を示すことが明らかになり、組織体間の角度の違いに基づく配向因子の相違に由来することを提案している。

以上本論文で提案したビス(エチニル)フェニレン連結基を用いたビスポルフィリンは、容易に大環状組織体へと組織化することが出来ることを示すと共に、アンテナ捕集機能体として優れた特性を有することを明らかにしている。天然の光捕集システムの機能解析に寄与するだけでなく、光ナノサイエンスの分野で有用な方法論と機能物質を提供するものと考えられる。よって審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。