

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Construction of Giant Porphyrin Macrorings for Light-Harvesting Antennae

(光捕集アンテナを目指した巨大ポルフィリン環状体の構築)

氏名 藤澤 香織

(論文内容の要旨)

天然の光合成系では、太陽光を効率的に捕集し反応中心に集めるために、光捕集アンテナ系を発達させている。中でも、紅色光合成細菌はバクテリオクロロフィルが環状に集積した光捕集アンテナ系を進化させてきた。これらの光捕集アンテナ系を人工構築することは、効率的な光捕集の仕組みの理解を深めるため、また人工光合成などへの応用が期待されるため、意義深い。本論文では、光捕集アンテナ構築への合成化学的アプローチの特長を生かし、環サイズの異なる一連の巨大ポルフィリン環状体の効率的構築法とそれらの電子物性が述べられている。

本論文は5章よりなっており、第1章には序論として研究の背景が述べられている。第2章では、2,5-チオフェニレン基で連結したビスイミダゾリルポルフィリンの合成とその亜鉛錯体の超分子組織化について述べられている。希釈条件下、配位交換した結果、18時間後には変化がなくなり、7量体から15量体以上に及ぶ超分子ポルフィリン環状体が生成したが、各環状体の単離は困難であった。第3章では、超分子ポルフィリン環状体の分布を制御し、単離できるようにするために、チオフェニレンの3,4位にオクチル基を導入した亜鉛錯体を合成し、その超分子組織化と環状体の分布について調べた内容が述べられている。半経験的分子軌道法をもちいて、あらかじめ無置換体とオクチル置換体の最安定構造を計算したところ、ポルフィリン平面間の連結角がそれぞれ $154^\circ$ 、 $148^\circ$ となり、連結角の小さいオクチル置換体を用いれば、環状体の分布を狭くできると予測された。実際にこれを合成し、超分子組織化を行ったところ、分布の極大を環状8量体とする環状7~11量体の混合物が得られ、その分布はかなり狭くなった。合成した環状体をオレフィンメタセシス反応により共有結合固定化し、サイズ排除クロマトグラフィーをもちいて、環状7~10量体をそれぞれ単離することに成功した。本章では、さらに環状体の分布についての熱力学的考察と変換速度に関する考察が述べられている。第4章では、単離した各環状体の光物性の違いを可視吸収スペクトルを用いて比較している。環

## (論文審査結果の要旨)

近年、地球規模のエネルギー問題や温室効果ガス削減の観点から、生物の行っているクリーンで効率的なエネルギー変換システムを人工的に構築する重要性が増している。本研究は紅色光合成バクテリアの光捕集機能を模倣し、人工光合成を実現するための基礎的な研究について、主として合成化学的観点から論じたものである。本論文では特にクロロフィルと類似の構造をもつポルフィリンを単位色素として用い、これを14~20個環状に並べた超分子を効率的に構築している。そして、得られた一連の環状超分子を大きさの違いから単離し、その電子物性を比較している。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. チオフェニレン誘導体を連結基として有するビス(亜鉛イミダゾールポルフィリン)を配位自己組織化させることによって、効率的に大環状ポルフィリンが構築できることを明らかにした。
2. チオフェニレン上の3,4位にアルキル基を導入することによって、環状体の分布を7~11量体(ポルフィリン環員数14~22個)へと狭くできることを明らかにした。また、この手法によって、各環状体を単離できることを明らかにした。
3. 単離された大環状ポルフィリン7~10量体の電子物性の比較により、色素間の励起子相互作用が環全体に及び、環員数と共に増大することを明らかにした。

以上のように、本論文では優れた光・電子特性を有するポルフィリン環状多量体を効率的に構築する方法論とその物性が詳細に述べられており、合成化学の見地からのみでなく、光・電子材料分野にも大いに貢献することができるものである。特にチオフェニレンを連結基とするユニットの超分子組織化は、今後様々な大環状超分子を構築するための重要な指針となるものと考えられ、関係分野に大きなインパクトを与えうるものと予測される。

上記の理由から、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あるものと認めた。

環状体が大きくなるに従って 455 nm 付近の Soret 帯の最大吸収波長が徐々に長波長シフトした。この結果は、色素間の励起子相互作用が環全体に及び、環員数と共に増大することを示唆している。第 5 章では上記の結果を総括している。

以上のように、本研究ではチオフェニレン誘導体を連結基として有するビス（亜鉛イミダゾールポルフィリン）を新規に設計、化学合成し、その超分子組織化条件を制御することによって効率的に大環状ポルフィリン 7~10 量体を構築することに成功している。さらに、大環状ポルフィリンを共有結合固定後、単離し、各々の電子物性の比較を行っている。このように光、電子物性に優れた一連のポルフィリン大環状体を合成し、比較検討した例はこれまで無く、合成化学的見地からのみでなく、光・電子材料分野にも大いに貢献することができるものと考えられる。