

## 論文内容の要旨

博士論文題目 イミダゾリルポルフィリン組織体を用いた光合成アンテナシステムの構築と機能

氏名 永田 直人

### (論文内容の要旨)

植物或いは一部の細菌によって営まれる光合成は、地球上における理想的なエネルギー変換システムである。本研究では、超分子組織化法を用いて光合成の根幹を支える光捕集アンテナシステムを人工構築するとともに、これを応用した機能材料を提供することを目的とした。

第一章では、膜貫通ヘリックスのヒスチジンイミダゾール基によって配列制御された色素分子集合体から成る光捕集アンテナ錯体の構造と機能を概観し、これを模倣したポルフィリン多量体による人工アンテナ錯体の構築例と本研究の背景を述べた。

第二章では、相補的水素結合が可能なビスイミダゾリルポルフィリンの組織体形成能と光捕集アンテナ効果を検証した。吸収スペクトル並びに NMR スペクトルから、水素結合により連結したポルフィリン組織体の構造を明らかにし、Stern-Volmer プロットによる蛍光消光実験から、組織体の形成に伴う光捕集面積の増大効果に基づいた消光効率の向上を観測した。

第三章では、ポルフィリン組織体の膜内濃縮固定化を目的とし、両親媒性イミダゾリルポルフィリンによるリポソーム構造への組織化能を検証した。水中に分散させた両親媒性ビスイミダゾリルポルフィリンの自己集合体は、動的光散乱、原子間力顕微鏡観察等の測定により直径 20~30 nm のリポソーム構造を有することが示された。

第四章ではポルフィリン環状組織体を二分子膜中へ導入することにより、紅色細菌の光合成膜を模倣した光捕集アンテナシステムを構築することを目的とした。電子/エネルギー受容体であるフラレーンを修飾したトリス配位子を環状組織体内孔へ導入することにより、ポルフィリンの消光の度合いをリポソーム

膜中と希薄溶液中とで比較した結果、膜中では個々の組織体が孤立した溶液中と比べて約 3 倍消光効率が向上する現象を観測した。これは膜内へ濃縮することによりポルフィリン組織体間でのエネルギー移動が可能となったものと考察され、各所で吸収した光エネルギーを組織体内孔に存在する受容体へ伝達できる光捕集系の構築に成功したと結論された。

第五章ではポルフィリン超分子の分子配線、光スイッチとしての特性を検証する目的から、イミダゾリドアニオンと中心金属ガリウム(III)カチオンとの静電的な結合と中性イミダゾールによる配位結合から成る階段状ポルフィリン組織体の導電性を評価した。ギャップ電極にキャストした組織体の伝導度測定から光照射による伝導率の増加を観測し、本組織体の光機能材料としての応用性を提案した。

第六章では各章のまとめと今後の展望を述べた。

以上の組織化法の提案により、光エネルギーを化学エネルギーに変換する生体膜の効率的なシステムを、化学的に単純化した系で構築するための基礎的な知見が得られ、更にはナノメートルレベルで配列制御されたポルフィリン組織体の光機能材料としての応用性を示した。

氏名	永田 直人
----	-------

(論文審査結果の要旨)

光合成反応は、地球への唯一の入力エネルギーである太陽光を巧みに利用した理想的なエネルギー変換システムと位置づけられ、様々な分野で精力的な研究が行われている。本論文では、超分子組織化法を利用して光合成の根幹を支える光捕集アンテナシステムを構築するとともに、これを応用した機能材料を提供することを目的としている。具体的には、紅色細菌の光捕集アンテナ錯体が膜貫通ヘリックスのイミダゾール基によって配列制御された色素分子の立体配置により機能を発現している点に着目し、ポルフィリンに導入したイミダゾール基を水素結合形成ユニット、或いは配位子として利用することによりアンテナ集合体を構築した。これを二分子膜中に導入する展開を試み、膜中でのアンテナ効果を検証するとともに、光機能材料としての応用性を提案した。

始めにイミダゾール基を置換したポルフィリンの相補的な水素結合で連結した組織体形成能を検討し、電子/エネルギー受容体を添加することによる蛍光消光実験から、そのアンテナ効果を明らかにした。更に、溶液中で得られた組織体を二分子膜中に導入することを目的とし、両親媒性基を配したイミダゾリルポルフィリンを水相に分散することによりリポソーム構造を形成することを見出し、色素分子の膜内への濃縮固定化を実現した。

また、紅色細菌が保有するアンテナ錯体の忠実なモデル分子であるポルフィリン大環状組織体を二分子膜中へ導入することにより、光合成膜中のアンテナネットワークを模倣したシステムを構築する検討が行われた。電子/エネルギー受容体分子を修飾したトリス配位子を環状組織体に対するゲスト分子として用い、これが取り込まれることによるポルフィリン環状組織体の消光の度合いをリポソーム膜中と希薄溶液中とで比較された。その結果、膜中では個々の組織体が孤立した溶液中と比べて約 3 倍消光効率が向上する現象が観測され、各所で吸収した光エネルギーを組織体内孔に存在する受容体へ伝達できる光捕集系の構築に成功した。

最後に、イミダゾリルポルフィリン組織体の光機能材料としての応用性が検討された。中心金属として三価で六配位可能なガリウムイオンを使用し、イミ

ダゾリドアニオンと中心金属カチオンとの静電的な結合並びに中性イミダゾールによる配位結合から成る階段状ポルフィリン組織体を構築し、導電特性が評価された。その結果、光照射による伝導率の増加を観測し、ポルフィリン超分子の光スイッチ或いは分子配線としての応用性を提案した。

以上の検討により、光エネルギーを化学エネルギーに変換する生体膜の効率的なシステムを、化学的に単純化した系で構築するための基礎的な知見が得られ、更にはナノメートルレベルで配列制御されたポルフィリン組織体の光機能材料としての応用性が示された。従って本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。