

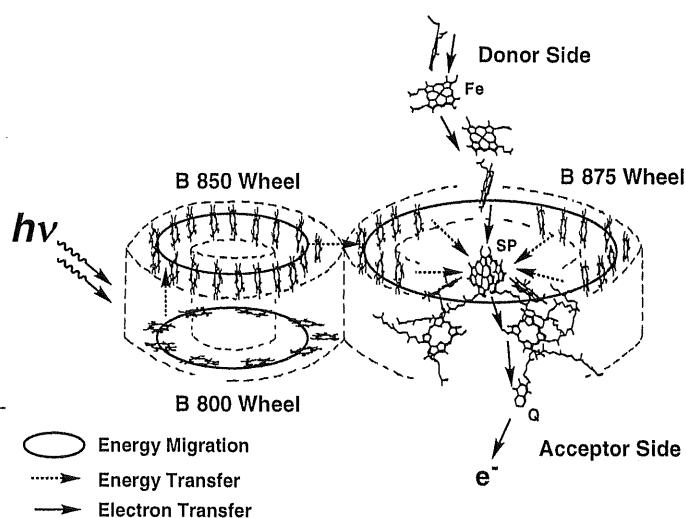
論文内容の要旨

論文題目 : Design and Functions of Dendritic Multi-porphyrin Arrays
(樹木状マルチポルフィリンアレイの設計と機能)

氏名 崔 明 錫 (チェ ミョンソク)

[1] 緒言

最近、植物やある種の細菌の光合成系のX線結晶解析がなされ、光合成アンテナ色素系や電子伝達系の構造が次々に明らかになってきた。それによると、紅色バクテリアは驚くべき規則正しいアンテナ色素分子の集合構造を持っていることが分かった(右図)。即ち、数多くのポルフィリン誘導体が車輪状に空間配置され、吸収した励起エネルギーは環内および環間励起移動を通して効率よく反応中心(RC)に運ばれ、電子移動



反応に使われる。このような生物の光捕集機能に匹敵するアンテナ系の構築は人工光合成の実現という観点で非常に興味深いと考えられる。本研究では、紅色バクテリアのアンテナ系のように数多くのポルフィリンが集積したマルチポルフィリンアレイを設計し、その新しい機能の開拓を目指した。

[2] 樹木状マルチポルフィリンアレイの設計と光捕集機能

デンドリマーは、樹木状の特異な三次元構造を有する多分岐高分子であり、コーン状や球状の空間形態をとり、それ自体でナノメートルの三次元的な構造単位を提供する。本研究では、デンドリマー基本骨格を利用して、紅色光合成バクテリアの車輪状の光捕集アンテナ系に類似の構造を構築し、

光捕集機能を検討した。

合成はDouble-Stage Convergent法を用い、中心部TPPH₂の周りに12個の亜鉛ポルフィリンが集積した樹木状マルチポルフィリンアレイ

(12P_{zn}TPPH₂)を合成し、¹H-NMR, MALDI-TOF-MS、GPCを用い、構造の単離や分析を行った (Figure 1)。表面にアリールエーテルデンドロンを結合させているのは、高い溶解性を維持するためである。また、コアユニットのみをフリーベースにしたのは、亜鉛ポルフィリンユニットからコアのフリーベースユニットへの光誘起エネルギー移動を評価するためである。

12P_{zn}TPPH₂の亜鉛ポルフィリンユニット間の基底状態における相互作用を調べるため、比較として亜鉛ポルフィリン単量体(1P_{zn})や3量体

(3P_{zn})を用い、UV-VIS吸収スペクトルを測定した (Figure 2)。その結果、Qバンドはいずれも544 nmに現れたが、ソーレバンドに関しては、1P_{zn}が413.5 nm、3P_{zn}と12P_{zn}TPPH₂は共に2.5 nmの長波長シフトして416 nmに現れ、バンドの幅も12P_{zn}TPPH₂がより広くなった。さらに、ソーレバンドのモル吸光係数を測定した結果、12P_{zn}TPPH₂のモル吸光係数がTPPH₂と3P_{zn}の4倍分の和の約90%となり、これらの結果からポルフィリンユニット間に基底状態における弱い相互作用があることが分かった (Figure 3)。これらの事実をふまえ、亜鉛ポルフィリンからコアのTPPH₂までの励起エネルギー移動を検討した。亜鉛ポルフィリンの544 nmのQバンド(亜鉛ポルフィリンがコアのTPPH₂

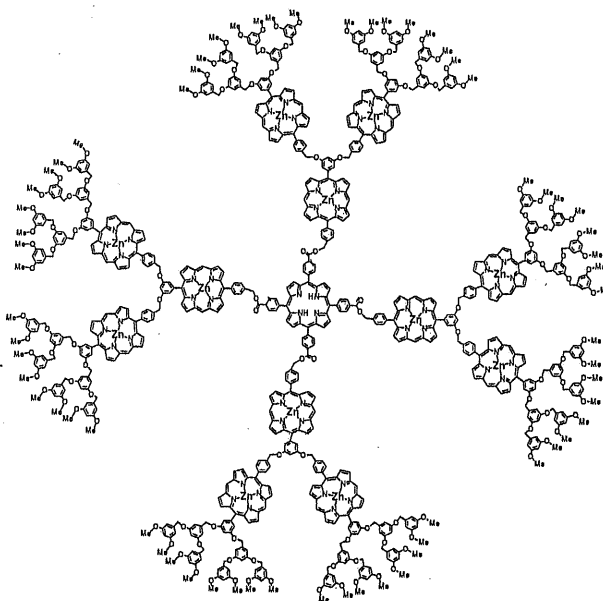


Figure 1. A dendritic multi-porphyrin array.

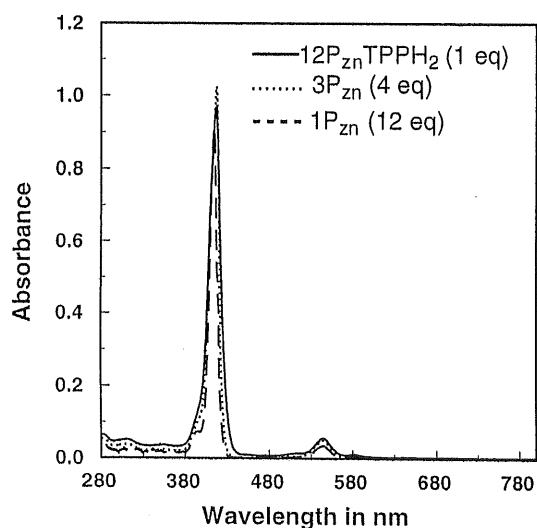


Figure 2. Electronic absorption spectra of a series of porphyrin arrays in THF at 18 °C.

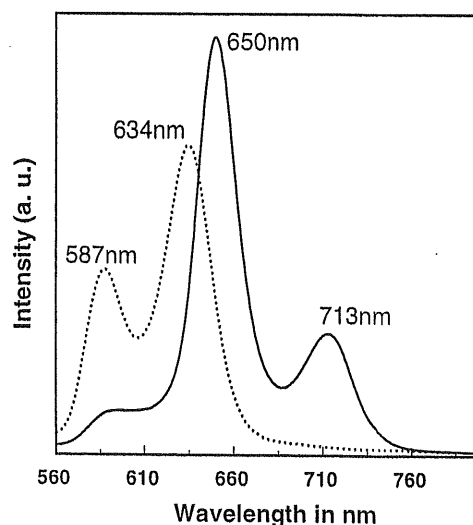


Figure 3. Fluorescence spectra of the 4 : 1 molar mixture of 3P_{zn}:TPPH₂ (dotted line) and 12P_{zn}TPPH₂ (solid line) upon excitation at 544 nm in THF under Ar at 18. All the spectra are normalized to a constant absorbance.

より優先的に光を吸収する)を励起して、その蛍光を測定した。3P_{zn}とTPPH₂の4:1混合系の場合、亜鉛ポルフィリン錯体の蛍光(Q(0,0) = 587 nm, Q(0,1) = 634 nm)のみが観測されたが、12P_{zn}TPPH₂の場合には亜鉛ポルフィリン由来の蛍光がほとんど消光され、コアTPPH₂の蛍光(Q(0,0) = 650 nm, Q(0,1) = 713 nm)が現れた。この結果から、亜鉛ポルフィリンが吸収した励起エネルギーがコアのフリーベースポルフィリンユニットまで高い効率で移動していることが分かった。以上、樹木状マルチポルフィリンアレイを全な人工モジュールで分子設計し、分子内で光エネルギー捕集を実現した。

[3] 分子内エネルギー移動へのデンドリティック構造の影響

紅色細菌の車輪状アンテナ系においてアンテナを構築するポルフィリンのいずれかが光励起されると、瞬時に隣接するポルフィリンにエネルギーが受け渡され、結果としてアンテナ全体が励起される。この超高速なエネルギー移動にポルフィリンの車輪状集積構造が重要な鍵を握っていることが示されている。ここで、車輪状の人工ポルフィリンアレイが一体どのようにポルフィリン間のエネルギー移動に寄与するかを調べることは興味深い課題である。そこで、12P_{zn}TPPH₂より1世代小さいポルフィリン5量体((1P_{zn})₄TPPH₂)や非車輪状ポルフィリン4量体((1P_{zn})₁TPPH₂)を合成し、ポルフィリン間の一重項エネルギー移動に関して、吸収スペクトルや蛍光スペクトルを基に検討した (Figure 4)。UV-VIS吸収スペクトルでは、Qバンドがいずれも544 nmに現れ、ソーレバンドは、(1P_{zn})₄TPPH₂では413nm、12P_{zn}TPPH₂や(3P_{zn})₁TPPH₂では構造的に外側の亜鉛ポルフィリン同士が近づいているので3 nm程度の長波長シフトが観測された。(1P_{zn})₄TPPH₂や(3P_{zn})₁TPPH₂のソーレバンドのモル吸光係数はそれぞれ12P_{zn}TPPH₂の32%、38%となり、吸収強度はポルフィリンユニットの数にほぼ比例することが分かった (Figure 5)。

一方、蛍光スペクトル(λ_{exc} = 544 nm)では、まず、亜鉛ポルフィリン部分を励起したところ、コアのTPPH₂の蛍光が現れ、亜鉛ポルフィリンからコアTPPH₂まで励起エネルギーが移動することがわかった。さらに、(1P_{zn})₄TPPH₂の場合、蛍光の強度が12P_{zn}TPPH₂の44.6%、(3P_{zn})₁TPPH₂は31%となり、車輪状の12P_{zn}TPPH₂の方が多量の光エネルギーを集めることが分かった (Figure 6)。

亜鉛ポルフィリンからコアTPPH₂までのエネルギー移動効率を測定した結果、12P_{zn}TPPH₂は77%、(1P_{zn})₄TPPH₂は86%、(3P_{zn})₁TPPH₂は63%となり、

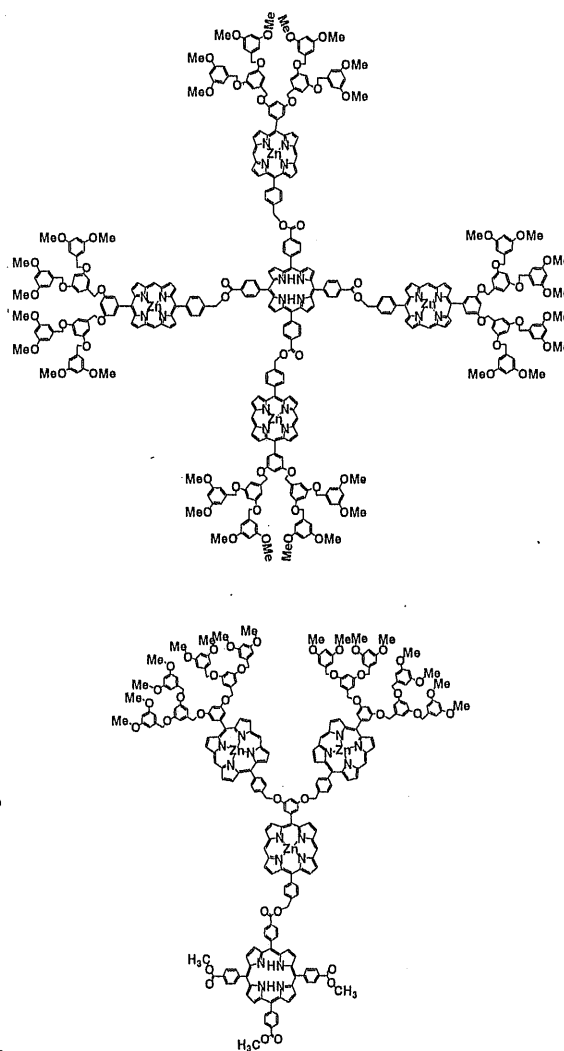


Figure 4. Reference porphyrin arrays for 12P_{zn}TPPH₂ [left; (1P_{zn})₄TPPH₂, right; (3P_{zn})₁TPPH₂]

12P_{zn}TPPH₂の場合には、3世代目にある8つの亜鉛ポルフィリンが(1P_{zn})₄TPPH₂の亜鉛ポルフィリンよりもコアのTPPH₂から離れているにも関わらず、エネルギー移動効率はわずか11%減少するだけで約2.3倍の光を捕集することを分かった。蛍光の偏光解消クロロフィルから分子内の励起エネルギー移動を評価することが可能である。車輪状の12P_{zn}TPPH₂と非車輪状の(3P_{zn})₁TPPH₂の544 nmでの吸光度を0.04と0.08に調製した2種類のサンプルを用い、544 nmの偏光した励起光を照射し、蛍光の異方性(anisotropy of fluorescence)を測定した。その結果、12P_{zn}TPPH₂の方が(3P_{zn})₁TPPH₂よりも蛍光異方性が50%ほど低く、この結果から分子内のエネルギー移動においては車輪構造が相当有利な環境を提供することが分かった。

以上、車輪状のアンテナ構造では数多くのポルフィリンユニットを三次元空間にぎっしり詰め、光捕集能を大きくすることが可能であり、さらに、吸収したエネルギーのロスを押さえながら高い効率で励起エネルギー移動を可能にすることを見いだした。

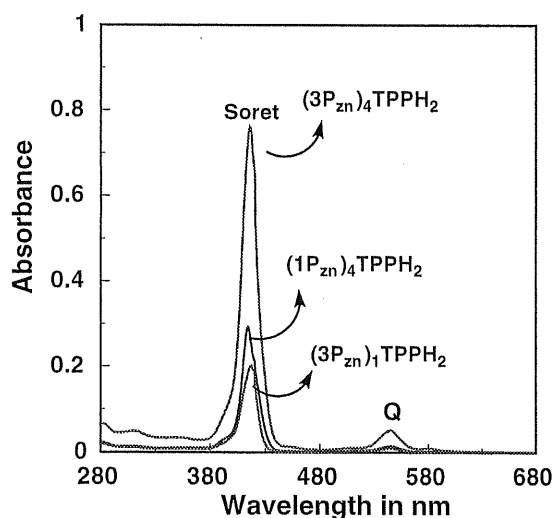


Figure 5. Electronic absorption spectra of a series of dendritic multi-porphyrin arrays in THF at 18 °C. All the spectra were normalized to a constant concentration.

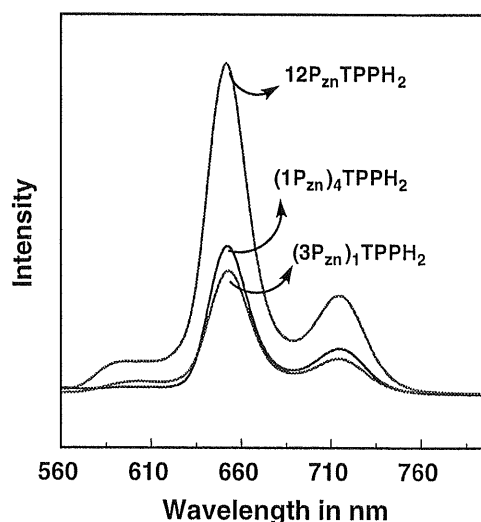


Figure 6. Fluorescence spectra of the dendritic multi-porphyrin arrays upon excitation at 544 nm in THF under Ar at 18 °C. All the spectra were normalized to a constant concentration.