

[別紙2]

審査の結果の要旨

論文提出者氏名

崔 明錫

光エネルギーを有効に利用する方法論の開拓は、人類のエネルギー問題を解決する鍵を握っている。植物やある種の光合成細菌は、高効率な光エネルギー変換プロセスを実現している。特に、紅色バクテリアの光合成系においては、合目的的に設計された光捕集アンテナ系、反応中心などの分子集合体の構造やエネルギー変換メカニズムが明らかになっており、人工光合成のモデルとして注目されている。本研究では、明確な分岐構造を持つ dendrimer に着目している。Dendrimer は、サイズ、空間形態、機能などの分子レベルでの制御が容易であるという優れた特徴を持ち、新しい高分子化合物として大いに注目されている。提出者は、ポルフィリンをビルディングブロックとして有する dendritic multi-porphyrin array の分子設計を行い、光捕集アンテナや光合成反応中心モデルとして新しい可能性を提案している。

第一章では、人工光捕集アンテナの分子設計について研究を行っている。紅色バクテリアのアンテナ系では、希薄な可視光を獲得するために、数多くのクロモフォアが車輪状に空間配置され、吸収した励起エネルギーを環内励起移動および環間励起移動によってほぼ 100% の効率で反応中心に送り込むことが知られている。これまでは、エネルギードナーとアクセプターのクロモフォアユニットの空間配置を固定した分子モデル系を用い、エネルギー移動速度を、距離、配向あるいはエネルギーギャップなどのパラメータに関連つけた研究がさかんに行われてきた。これに対して、紅色バクテリアのアンテナ系に見られる「多数のアンテナ色素の明確な空間配置」を模倣した系に関しては、これまでに研究例がない。提出者は、アンテナ部位に亜鉛ポルフィリンユニットを、

一方、中央部にエネルギーアクセプターとなるフリーベースポルフィリンユニットを有する、世代の異なる一連の車輪状デンドリチックマルチポルフィリンアレイと、その1/4に相当する円錐状デンドリチックマルチポルフィリンアレイの合成に成功し、定常光や時間分解蛍光測定を用い、分子内の励起エネルギー移動ダイナミクスを考察している。励起エネルギーが空間を通して移動する場合、その移動効率はドナーとアクセプター分子間の距離に著しく依存する。円錐状デンドリチックマルチポルフィリンアレイでは、予想通り、世代が高くなるにつれて、中心部までのエネルギー移動の効率が急激に低下することが確認されている。一方、車輪状のアレイでは、世代が高くなっても、高い励起エネルギー移動効率が高度に維持されることが見いだされている。このことから、車輪状の空間形態が亜鉛ポルフィリンユニット間のエネルギー移動を促進し、少ないロスでコアのアクセプターユニットに到達すると結論されている。以上のように、生体系のアンテナコンプレックスの構造を模倣することにより、可視光を効率よく捕集し、励起エネルギーを効率よく中央部に集める、新規なアンテナ分子を設計することに成功している。

第二章では、光合成反応中心の高効率電荷分離を人工モデル系で実現しようとする研究を行っている。すなわち、デンドリチックマルチポルフィリンアレイのフォーカルポイントに電子受容体であるフラレンを組み込んだ電荷分離素子を合成している。人工光合成を実現するためには、長寿命の電荷分離状態を得る仕組みが必要であり、アクセプターからドナーへの逆電子移動を抑制することが必須の課題である。提出者は、デンドリチックマルチポルフィリンアレイの世代が高い場合、電荷分離状態が長寿命化することを見いだしている。それは光誘起電子移動により生じた亜鉛ポルフィリンカチオンラジカルが、デンドリマー内部の他の亜鉛ポルフィリンユニットにホッピングにより移動し、ラジカルアニオンとなったコアのフラレンユニットから遠ざかるためであると説明されている。以上のように、提出者は、光誘起電荷分離状態の寿命を延ばすための全く新しいアプローチを示している。

本研究において、提出者はデンドリチックマルチポルフィリンアレイを用いて光合成の主役である光捕集アンテナや反応中心の分子モデルの設計に成功し、人工光合成達成に向けての有用な方法論を提供している。これらの成果は、新規な分子デバイス開発などのナノテクノロジーに大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。