

審査の結果の要旨

氏名 北川 裕一

近年、医薬品を中心に、キラル化合物の重要性が増大している。そのため、不斉合成は重要な科学技術の一つとして更なる発展が求められている。一方、地球上の生命を構成しているアミノ酸は、ほぼ全て L 体であり（生命のホモキラリティー）、これは生命の起源に関わる未解決の難問である。この原因の解明は、生命の起源に関連して興味深いだけでなく、不斉合成法開発にも繋がるため非常に重要である。本研究では、生命のホモキラリティー起源の手掛かりを得ること、新規不斉合成法探索を目的とし、ポルフィリン類縁体で構成される J 会合体の光物性について検討を行った。本論文は、以下の内容を全 6 章にまとめた。

第 1 章では、キラルサイエンス・テクノロジーの一般的な重要性とそれらにおけるポルフィリン類縁体で構成されるキラル J 会合体の位置付けについてまとめ、最後に本研究の意義について言及した。

第 2 章では、本研究で用いた分光測定法と、解析・議論で必要とされるポルフィリン類縁体の電子状態や J 会合体におけるユニット間相互作用などの基礎理論についてまとめた。

第 3 章では、水溶性ポルフィリン J 会合体の各種分光測定結果とその解析結果をまとめた。

水溶性ポルフィリン、 H_4TPPS_4 の J 会合体について、励起子物性を解明することはキラル構造解析の観点から重要であるが、これまで定量的に評価されていなかった。DFT 計算から、3 つの安定なポルフィリンユニット間配置（左捻れ・平行・右捻れ構造）が存在することを明らかとし、平行配置から構成される直線状 J 会合体を用いることで、実測の電子吸収スペクトルの再現に成功した。また、発光測定により、励起子相互作用がスピン状態に依存するために、蛍光性の最低励起一重項状態と燐光性の最低励起三重項状態が近づくことを明らかとした。この知見は、有機電界発光への応用が期待されている遅延蛍光や、光線力学的療法に実用される一重項酸素の生成効率増大等の分子光機能向上に有用であることを提案した。

水溶性ポルフィリン、 H_4TPPS_3 の希薄溶液をロータリーエバポレーターで濃縮

することによる回転方向に依存したエナンチオ選択的キラル J 会合体合成が報告されており、この現象は生命のホモキラリティー起源、新規不斉合成法の観点から注目を集めている。しかし、キラル J 会合体の構造は未解明であり、流体運動との関係も明らかとされていなかった。実測の円偏光二色性 (CD) や形態学的特徴を再現できる構造として、平行配置から構成される直線状の m 量体が、互いに捻じれながら n 個つながった J 会合体 ($[(H_4TPPS_3)_m]_n$) を提案した。このキラル構造の螺旋の向きは、シミュレーションにより評価したロータリーエバポレーターの回転で生じるフラスコ内流体運動の螺旋の向きと一致しており、流体運動とそれに誘起される超分子キラル構造間に相関があることを初めて提案した。

CD と磁気円偏光二色性 (MCD) のクロス効果によって生じる MChD は、非偏光の吸光度が磁場の向きによって変化する興味深い現象である。この現象はエナンチオマー間で反転するため、MChD は生命のホモキラリティー起源の候補としても注目されている。しかし、生命を構成する有機化合物の MChD はこれまで実証されていなかった。芳香族化合物会合体の π 電子特性 (励起子キラリティー、大きな π 電子軌道角運動量) を利用する新しいコンセプトに基づき、 H_4TPPS_4 キラル J 会合体を用いて有機化合物の MChD 観測に初めて成功した。さらに、励起子キラリティーに基づいて行列要素を評価することで、実測の MChD スペクトルをシミュレーションすることに初めて成功した。

第 4 章では、光合成アンテナの MChD 測定結果についてまとめた。 H_4TPPS_4 キラル J 会合体の MChD は、芳香族化合物会合体における一般的な π 電子特性に由来している。本コンセプトが確からしいことを示すために、他の芳香族化合物会合体の MChD を観測することは重要である。光合成アンテナのモデル化合物である亜鉛クロリン J 会合体を用いて、二例目の π - π^* 遷移に由来した MChD 観測に成功した。さらに、光合成アンテナを含む緑色光合成細菌について MChD 測定を行った。得られた信号のピーク位置は、CD と MCD の積のピーク位置と一致しており、本観測は生物における初めての MChD 観測であることが示唆された。

第 5 章では、ポルフィリン類縁体で構成される J 会合体の特異的な光学挙動についてまとめた。自然の弱い外場がキラル J 会合体形成に及ぼす影響について、CD 時間変化測定や合成する場所依存性により検討した。また、ある種類のキラル J 会合体は外部磁場によって配向し、配向に伴い CD スペクトルが変化することを見出した。磁場配向と CD 測定を組み合わせたキラル J 会合体の構造解析法を提案した。

第 6 章では、本論文の総括を述べている。

以上のように本論文は、生命の起源解明や光機能性材料創出等の分野におい

て有用な知見を提供しており、キラル科学の進展に大いに寄与するものと考えられる。

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。