

〈一般研究課題〉 光機能の自在制御を目指した人工光合成アンテナ  
の創製

助成研究者 名古屋工業大学 松原 翔吾



## 光機能の自在制御を目指した人工光合成アンテナの創製

松原 翔吾  
(名古屋工業大学)

### Construction of artificial photosynthesis antenna with controllable of photophysical properties

Shogo Matsubara  
(Nagoya Institute of Technology)

#### Abstract :

Artificial photosynthesis and solar cells mimicking photosynthesis, which is the most efficient energy conversion system on earth, have been studied in various efforts to efficiently utilizing sunlight up to the current day. In particular, various attempts have been made to improve energy conversion efficiency. To increase energy (electricity and fuel) generation, it is important to harvest a lot of sunlight as well as to increase energy conversion efficiency. Therefore, we attempt to develop a new system that can control the absorption wavelength, amount, and arrangement of photosynthetic pigment molecules by self-assembly of chemically programmed chlorophyll derivatives to create artificial light-harvesting antenna. Here we demonstrate the new method which is self-assembly of template-chlorophyll conjugates combined light-absorbing chlorophylls and regularly assembling template. The self-assembling system using the conjugates allowed control of the absorption wavelength, number of chlorophylls, and arrangement of dyes independently, enabling the construction of a variety of artificial photosynthetic antennas.

#### 1. はじめに

地球上で最も優れたエネルギー変換システムである光合成を模倣した太陽光電池や人工光合成は環境・エネルギー問題に対処するための強力な武器とされ、現在に至るまでに様々な研究が進められてきた。中でも、エネルギー変換効率を如何にして高めるかという点に関して世界各国で試行錯

誤が繰り返されている。天然光合成の場合は効率的にエネルギーを生成するために、「反応中心」と「光合成(光捕集)アンテナ」と呼ばれる2つの光合成器官が働いている。太陽光エネルギーを電気化学エネルギーに変換するのは「反応中心」の役割であり、100%に近いエネルギー変換効率であると言われている<sup>14</sup>。しかし、反応中心だけでは生命維持に必要なエネルギーを生成することができないため、多くの太陽光エネルギーを集めるために「光合成(光捕集)アンテナ」という器官も存在している。そのため、反応中心の機能を模倣した太陽光電池や人工光合成におけるエネルギー変換効率を向上させることも重要であるが、効率的にエネルギー(電気や燃料)を作り出すためには人工光捕集アンテナの開発も重要である。しかしながら、光捕集アンテナの模倣は依然として困難を極めており、その要因の1つは天然光捕集アンテナの構造をうまく再現できていないことにある。

光捕集アンテナは、光合成色素(主にクロロフィル)を大量に含んでおり、その色素が規則正しく配列した超分子構造を形成している。アンテナ内に含まれる大量の色素がたくさんの太陽光を吸収し、規則正しく配列した色素間で光エネルギーを受け渡し、最終的に反応中心にまで光エネルギーを届ける。多くの太陽光を集めるという観点からは色素の“量”が重要になるが、色素量は多ければ良いわけではなく、光環境に応じた適切な色素量を含む必要がある。また、集めた光エネルギーを効率的に反応中心にまで受け渡すためには、色素が規則正しく“配列”している必要があり、これはエネルギーを受け渡す際のロスを最小限にするためである。さらに、様々な自然環境に適応するためには、生育する光環境に応じた“吸収波長(色素の化学構造に依存する)”を有する色素を含ませることが重要である。つまり、光合成色素の量・配列・吸収波長(化学構造)を制御することによって、初めて効率的な光捕集が可能になると言える。しかし、このような大量の色素を規則正しく配列させた構造を人工的に再現することは難しい。本研究では、人工光捕集アンテナの開発を目的とし、化学的にプログラムしたクロロフィル色素を自己集積させることによって、色素分子の吸収波長・量・配列を自在に制御できる新たなシステムの構築を目指した。

## 2. 考案手法

クロロフィル分子の化学構造(吸収波長)・量・配列を自在に制御するための新たなシステムとして、光を吸収するクロロフィル分子「光捕集ユニット」と規則正しく自己集積するテンプレート分子「分子集積ユニット」を組み合わせたテンプレート-クロロフィル複合体を自己集積させるという手法を考案した(図1)。光捕集ユニットであるクロロフィル分子自身には自己集積することで規則正しく配列する能力はないが、分子集積ユニット

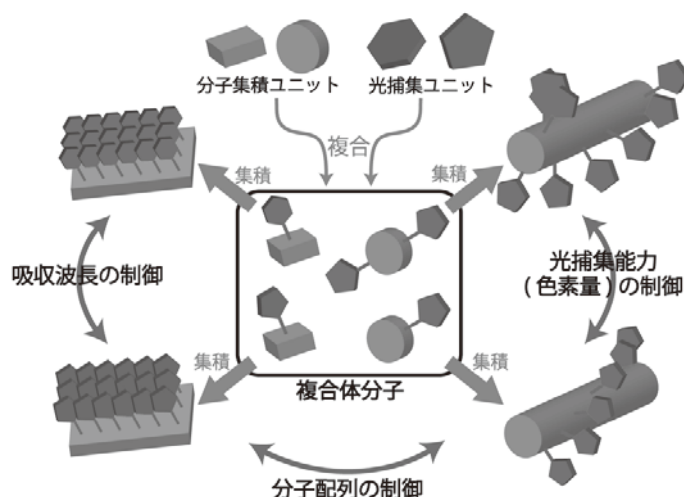


図1. 分子集積ユニットと光捕集ユニットを組み合わせた複合体分子を用いた様々な色素集積体の構築手法。

が規則正しく自己集積することで鑄型を形成し、その鑄型に誘発されて光捕集ユニットも規則正しく配列することが予想される。そのため、異なる鑄型を形成する分子集積ユニットを用いることで

クロロフィル色素の配列を自在に変化させることが可能である。また、分子集積ユニットあたりの光捕集ユニットの数を変化させることで、自己集積体当たりの色素数を変化させることや、結合させる光捕集ユニットの化学構造を変えることで吸収波長を変えることも可能となる。つまり、「光捕集ユニット」と「分子集積ユニット」の組み合わせを変えることによって、光捕集アンテナモデルに含まれるクロロフィル分子の吸収波長・量・配列を制御することができると期待される。

### 3. 実験結果

#### 3.1 テンプレート分子の選択

テンプレートとして機能させるためには、自己集積によって規則正しく配列する分子が必要となる。そこで、ペプチドおよび芳香族アミド化合物をテンプレートとして選択した。これらの化合物は多点での水素結合によって自己集積し、規則正しく分子配列した超分子を形成することが知られている<sup>[2,3]</sup>。中でも、本研究では環状ペプチドとナフタレンジアミド化合物を用いた(図2左)。また、これらの化合物は置換基変化させることによって、アミノ基またはカルボキシ基を有する光捕集ユニット(図2右)を連結させるための反応点を導入することも容易である。環状ペプチドは、アミド主鎖間の強固な水素結合によって規則正しく一次元状に積層することに加え<sup>[4]</sup>、構成するアミノ酸を変えることによって光捕集ユニットとの結合点を変化させることも容易である。ナフタレンジアミドに関しては、多点での水素結合によって自己集積することに加え、置換位置を変化させることで様々な構造体を構築できることを期待して選択した。

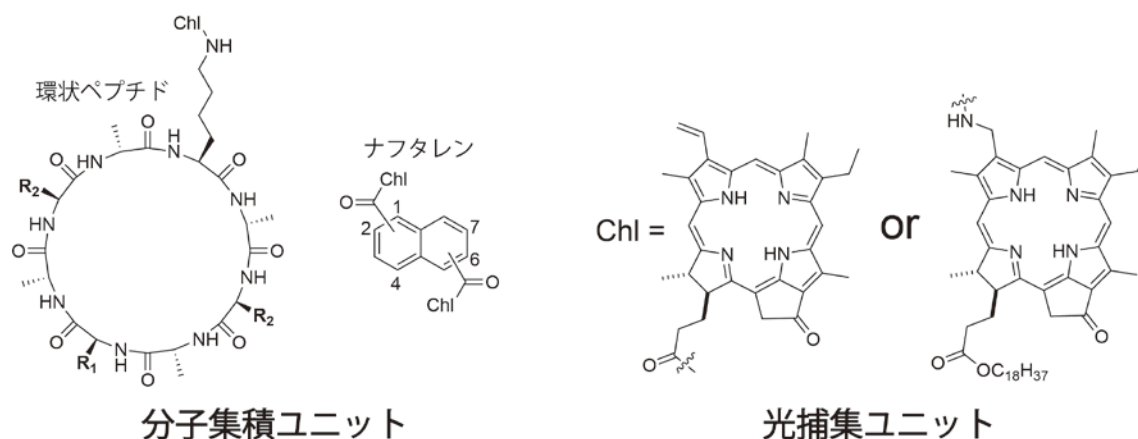


図2. 分子集積ユニット(左)と光捕集ユニット(右)の化学構造.

#### 3.2 テンプレート-クロロフィル複合体の合成

光捕集ユニットであるクロロフィル誘導体は天然のクロロフィルaの化学修飾によって合成し、分子集積ユニットとの連結点としてカルボキシ基およびアミノ基を導入した。分子集積ユニットは市販品または有機合成によって調製した分子を用いた。これらに関しても同様の官能基を導入し、縮合反応によって両ユニットを連結した。縮合反応は容易かつ高収率であり、テンプレート分子の連結点の数を変化させることによって、1分子あたりの光捕集ユニットの数を制御することができることも明らかとなった。このような複合体に含有される色素数を制御することによって、光捕集アンテナモデルあたりの色素数を変化させることが可能となる。

### 3.3 複合体の自己集積

合成した複合体は少量の良溶媒に溶解させ、その後貧溶媒を加えるという方法で自己集積させた。自己集積体のナノ構造は原子間力顕微鏡(AFM)を用いて観察し、テンプレートの違いによる超分子構造の変化を評価した。環状ペプチドをテンプレートに用いた複合体は、一次元積層によってチューブ状に配列した集積体を構築した(図3)。ナフトレンジアミドをテンプレートに用いた複合体はアミド基の位置に応じて得られる構造が異なり、1,4-連結体からはリング構造<sup>5)</sup>、1,6-連結体からはバンドル構造、2,7-連結体からはシート構造の色素集積体を得られることが明らかとなった(図3)。クロロフィル誘導体のみを自己集積させたとしても無秩序な凝集体が形成され、天然の光捕集アンテナのように規則正しく色素分子を配列させることは困難であるが<sup>6)</sup>、テンプレートとなる分子集積部位を導入した複合体は規則正しく自己集積し、秩序だった色素集積体を構築することが明らかとなった。

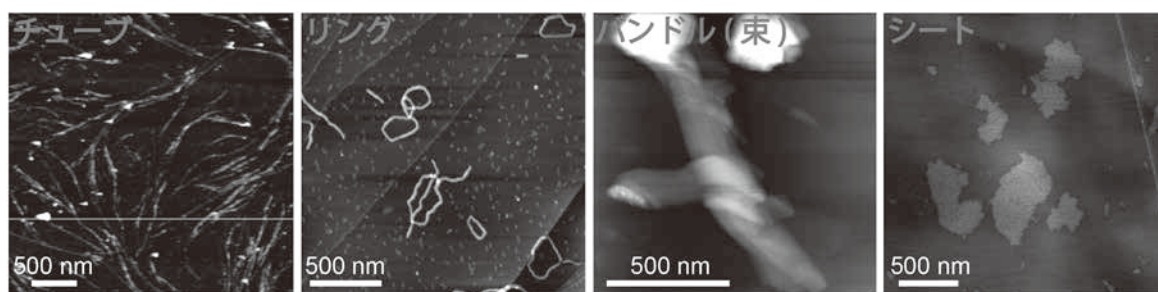


図3. 複合体の自己集積によって得られる様々なナノ構造を有する色素集積体のAFM像。

### 3.4 アンテナモデルの光物性

複合体の自己集積体であるアンテナモデルのナノ構造(分子配列)を変えずに、吸収波長のみを変化させることができるかどうかを確認するために、テンプレート分子には同じ原料として環状ペプチドを用い、光捕集ユニットとなるクロロフィル誘導体のみを変えた複合体を合成し、そのナノ構造と光物性を評価した。光捕集ユニットの異なる2種類の複合体を合成・自己集積させたところ、両者とも同様のチューブ状集積体を構築したが(図3)、それら集積体の吸収スペクトルは光捕集ユニットの違いに由来して異なることが明らかとなった。これは、ナノ構造の形成には分子集積ユニットが主に機能している一方で、吸収波長に関しては光捕集ユニットが機能していることを証明しており、分子配列(ナノ構造)と吸収波長は独立して制御することが可能であることを意味している。つまり、光捕集ユニットを変化させることによって、分子配列を変えることなく、様々な光を吸収することのできる人工光捕集アンテナが構築できることが期待される。

## 4. おわりに

本研究では、人工光捕集アンテナの開発を目指し、色素を自己集積させることで吸収波長・量・配列を自在に制御できる手法を開拓するため、テンプレート-クロロフィル複合体を設計・合成した。この複合体を用いたアンテナモデルの構築によって、有機合成的にクロロフィル色素の量を制御することや、規則正しく分子集積するテンプレートを用いることによる色素配列(色素集積体のナノ構造)の制御、色素の種類を変えることで吸収波長を変化させることが可能となった。また、色素

の吸収波長・量・配列は独立してコントロールが可能であるため、テンプレートとクロロフィル誘導体を組み合わせることによって、様々なアンテナモデルを構築できることが期待される。現段階では、吸収波長・量・配列といったパラメータを制御したクロロフィル集積体を構築する手法にとどまっている。そのため、今後は、その色素集積体が吸収した光エネルギーを回収する手法を創成し、人工光捕集アンテナの開発に繋げていきたい。

#### 参考文献

- [1] T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. van Grondelle, and G. D. Scholes, Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 249–293.
- [2] Q. Li, Y. Wang, G. Zhang, R. Su, and, W. Qi, Biomimetic mineralization based on self-assembling peptides, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 1549–1590.
- [3] E. Krieg, M. M. C. Bastings, P. Besenius, and B. Rybtchinski, Supramolecular Polymers in Aqueous Media, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 2414–2477.
- [4] Q. Song, Z. Cheng, M. Kariuki, S. C. L. Hall, S. K. Hill, J. Y. Rho, and S. Perrier, Molecular Self-Assembly and Supramolecular Chemistry of Cyclic Peptides, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 13936–13995.
- [5] T. Ishii, S. Matsubara, H. Tamiaki, Ring-shaped self-assembly of a naphthalene-linked chlorophyll dimer, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 1967–1970.
- [6] S. Matsubara, H. Tamiaki, Phototriggered Dynamic and Biomimetic Growth of Chlorosomal Self-Aggregates, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 1207–1211.