

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	まえだ ちひろ 前田 千尋
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成22年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科化学専攻
(学位論文題目)	<p>Chemistry of Porphyrin Assembly (ポルフィリン集合体の化学)</p>
論 文 調 査 委 員	(主査) 大須賀篤弘 教授 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士 (理学)	氏名	前田 千尋
論文題目	Chemistry of Porphyrin Assembly (ポルフィリン集合体の化学)		
(論文内容の要旨)			
<p>側鎖に配位性の置換基を有する亜鉛ポルフィリンは金属配位子相互作用により自己集合し会合体を形成する。しかしながらポルフィリンの一般的な合成は酸縮合反応であるため、塩基性であるピリジンなどの配位性の置換基はしばしば導入が困難である。申請者はポルフィリンの自己集合の研究を行うとともに、ポルフィリン周辺部での環化反応を用いることで、配位性の置換基を効果的に導入できることを見出した。</p> <p>申請者は新たな自己集合系としてトリジル基を有するポルフィリンの挙動を調査した。回転障壁としてピリジン環のパラ位にブトキシ基を導入したところ、亜鉛ポルフィリン単量体から6量体の環構造が形成されることを明らかにした。またメゾメゾ結合亜鉛ジポルフィリンでは、3種類のアトロプ異性体からそれぞれ約26量体、約11量体、及び2量体とサイズが異なる集合体が形成されることをGPCの保持時間から確認した。これらの集合体は加熱することで2量体へと一方向異性化現象を示すことを見出した。通常回転異性体間でエネルギー差は無いが、これはエントロピー的に最も有利と考えられる2量体のみが選択的に得られることを示している。</p> <p>アンテナモデルの構築を目的として、シンコメロンイミドと類似骨格であり消光を示さないと考えられる、5-アザインドール環を有するポルフィリンの合成を試みたところ、メゾ位にエチニル基を有するポルフィリンに対して遷移金属触媒を用いた環化反応を行うことにより、効率的に5-アザインドール環を導入できることを見出した。パラジウム触媒存在下メゾキシニルポルフィリンと4-アミノ-3-ヨードピリジンを反応させたところ、アザインドールの3位で結合した亜鉛ポルフィリンが主生成物として得られることを明らかにした。一方銅塩を用いた分子内環化反応を用いることで、アザインドールの2位で結合した亜鉛ポルフィリンが選択的に得られることを明らかにした。メゾメゾ結合亜鉛ジポルフィリンにおける反応では、反応条件下でアトロプ異性化が起き、よりエントロピー的に有利と考えられる3量体を形成する異性体のみが得られることを見出した。これらのアザインドール置換ポルフィリンは蛍光を示すことからアンテナモデルとして期待できる。</p> <p>さらに、エチニル基を有するポルフィリンに対する環化反応を検討したところ、アジドとの1,3双極子環化付加反応によりトリアゾール環を導入できることを見出した。パラジウム炭素とギ酸による脱ベンジル化、及びエステルを導入することで、付加的な水素結合によりトリアゾールの互変異性が2H体に固定されることを明らかにした。また同時に会合体の強化にも成功した。</p> <p>トリアゾール環を有するメゾメゾ結合亜鉛トリポルフィリンから自発的自己集合により、12量体が形成されることを明らかにした。基底状態、及び時間分解のスペクトル分析により、メゾメゾ結合ポルフィリン間で8.8ピコ秒の励起エネルギー移動が起こることを明らかにした。フェルスター型エネルギー移動の速度が距離の6乗に反比例することを考慮すると、速いホッピングを示しており、これはメゾメゾ結合軸方向の遷移双極子モーメントの励起子結合がJ型かH型かの違いによるものだと考えられ、ホッピングの速度を制御する一つの指針となった。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

側鎖に配位性の置換基を有する亜鉛ポルフィリンは金属配位子相互作用により自己集合し会合体を形成する。通常ポルフィリンの合成は酸縮合反応であるため、塩基性であるピリジンなどの配位性の置換基はしばしば導入が困難である。申請者は本論文において、ポルフィリンの自己集合の研究を行うとともに、ポルフィリン周辺部での環化反応を用いることで、配位性の置換基を効果的に導入できることを見出した。

申請者は3ピリジル基を有するポルフィリンの自己集合を調査したところ、亜鉛ポルフィリン単量体から6量体の環構造が形成されることを明らかにした。またメゾ-メゾ結合亜鉛ジポルフィリンでは、3種類のアトロプ異性体からそれぞれ約26量体、約11量体、及び2量体とサイズが異なる集合体が形成されることを確認した。これらは加熱することで2量体へと一方向異性化現象を示すことを見出した。通常回転異性体間でエネルギー差は無いが、エントロピー項の獲得を利用したアトロプ異性化に成功した。

申請者はアンテナモデルの構築を目的として、シンコメロンイミドと類似骨格であり消光を示さない5-アザインドール環を有するポルフィリンの合成を試みた。パラジウム触媒を用いた[3+2]環化反応、及び銅塩を用いた分子内環化反応により、それぞれアザインドールの3位、2位で結合した亜鉛ポルフィリンが選択的に得られることを明らかにした。メゾメゾ結合亜鉛ジポルフィリンにおける反応では、反応条件下でアトロプ異性化が起き、よりエントロピー的に有利と考えられる3量体を形成する異性体のみが得られることを見出した。このようなポルフィリン側鎖での環化反応を用いた置換基導入法はこれまでほとんど例がなく、申請者独自の研究により新たなポルフィリン合成法が開拓された。

また、申請者はエチニル基を有するポルフィリンに対する環化反応を検討し、アジドとの1,3-双極子環化付加反応によりトリアゾール環を導入できることを見出した。自己集合による二量体形成において、通常制御が困難なトリアゾールの互変異性を、付加的な水素結合により2H体に固定することに成功した。

さらに、申請者はトリアゾール環を有するメゾ結合亜鉛トリポルフィリンから自発的自己集合により、12量体が形成されることを明らかにした。基底状態、及び時間分解のスペクトル分析により、メゾ結合ポルフィリン間で8.8ピコ秒の励起エネルギー移動が起こることを明らかにした。フェルスター型エネルギー移動の速度が距離の6乗に反比例することを考慮すると、速いホッピングを示しており、これはメゾメゾ結合軸方向の遷移双極子モーメントの励起子結合がJ型かH型かの違いによるものだと考えられ、ホッピングの速度を制御する一つの指針を示した。

以上のように申請者はポルフィリン集合体の化学の発展とともに、ポルフィリンの合成法の開拓にも成功した。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年1月19日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。