

氏 名	よし だ なお や 吉 田 直 哉
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 2495 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 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	立体構造を規制したポルフィリン誘導体の合成と物性に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 時 任 宣 博 教 授 大 須 賀 篤 弘

論 文 内 容 の 要 旨

X線構造解析によって明らかになった光合成反応中心の構造が示すように、色素間の配向の精密な制御はその機能の発現には欠かせない要素である。こうした観点から、ポルフィリンを中心に立体構造を制御した機能性分子の創出を目的として研究を行った。

(1)二面角を規制したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体の合成と物性

申前は、ポルフィリンがメゾ位で直接結合したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体の側鎖に架橋を導入することによりそのポルフィリン環同士の二面角を調節し、さらにその物性を制御することを試みた。¹H NMR スペクトル, X線結晶構造解析, MM2 計算による検討から、架橋により構造の歪みも発生するものの系統的に二面角を制御できていることが明らかとなった。吸収スペクトルでは、二面角の減少とともにソーレー帯吸収が複雑に分裂し、励起子相互作用の変化が示された。同時に Q バンドの長波長シフトが観測され、対応する蛍光スペクトルの長波長シフト、第一酸化電位の減少とともに、直交時にはほぼ切れている二つのポルフィリン環の π 電子の共役が二面角の減少によって増加していることが示唆された。また、吸収スペクトルの溶媒効果, PMMA フィルム中での電場吸収スペクトル, 光学分割を行っての CD スペクトルの測定と併せて、吸収スペクトルの帰属を試みた。その結果、励起子相互作用による遷移とともに、エネルギー勾配を持たない中性の等価なポルフィリン二量体にも関わらず GT 性をもつバンドの存在が示唆され、吸収スペクトルの複雑な分裂に寄与していることがわかった。以上のようにその物性においても系統的な変化が見られ、二面角による物性の制御を達成していると考えられる。

(2)二面角を規制したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体のモノニトロ体の合成とその分子内電子移動の制御

二面角を制御したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体にニトロ基を導入することで分子内にエネルギー勾配を作り、分子内光誘起電子移動の二面角との関係を検討した。二面角の制御によって電子移動における電子因子を制御できると考えられる。過渡吸収スペクトルからは電荷分離が観測され、さらに詳しい測定により電荷分離速度を決定したがその速度には大きな差は見られず、近接しているために二面角による制御は難しいことが示唆された。一方で、それらの蛍光スペクトルは、架橋のない二量体では観測されない顕著な溶媒効果を示し、電子移動によると考えられる消光と競合して CT 発光していることが示唆された。時間分解蛍光スペクトルからは、蛍光スペクトルが時間変化する様子が示された。CT 発光と帰属される蛍光は、過渡吸収スペクトルから求められた電荷再結合速度とほぼ一致している。

(3)ポルフィリン-イミド直接連結分子における光誘起電子移動申請者は、電子ドナーである亜鉛ポルフィリンとアクセプターであるイミド分子力充填結合した分子を、還元電位の異なるイミドを用いて 8 種類合成した。X線構造解析によりポルフィリンとイミドが立体障害のためにほぼ直交した配置を取っていることが明らかとなり、吸収スペクトルはどの化合物もほぼ等しいことから、基底状態での相互作用が小さいことを確かめた。また DMF 中での酸化還元電位の測定により電子移動のエネルギーギャップを求めている。これらの化合物について、一重項第二励起状態 (S2) および一重項第一励起状

態 (S1) からの電子移動速度を、それぞれアップコンバージョン蛍光寿命測定および過渡吸収測定により決定した。その結果、S2 からの電荷分離速度は顕著なベル型のエネルギーギャップ依存性を示すことを明らかにした。またエネルギーギャップが小さい S1 からの電子移動では、再結合過程と併せて同様にベル型の依存性を示すことがわかった。

(4) 5, 15-ジアリールポルフィリン亜鉛錯体の銀塩酸化によるポリ 5, 15-ポルフィリニレンの合成

申請者は、銀塩酸化反応において溶媒のクロロホルムに少量の添加物を加え、GPC-HPLC による分析を行った。ジメチルアセトアミドをはじめとする極性溶媒などの添加により銀塩酸化反応の劇的な加速が認められた。生成物は、吸収・蛍光スペクトルや MALDI-TOF マススペクトルにより同定を行い、メゾ位で位置選択的にカップリング反応が進行していることを明らかにした添加物としてはジメチルアセトアミドが最も良く、重合が最も良く進行する量は 0.5% v/v であった。また加熱による反応の促進も認められ、さらに溶解性の高い基質ポルフィリン単量体を用いることで、重量平均分子量が 25 万のポリマーを得ることに成功した。さらに、得られた亜鉛ポルフィリンポリマーを脱メタル化・再メタル化することで、銅、ニッケル、パラジウムなどの金属ポルフィリンポリマーに変換できることを示した。

これらの結果は、ポルフィリンを用いてこれまでにない立体構造の制御と物性の制御を達成しており、その応用的な価値を含めてその意義は大きい。

論文審査の結果の要旨

X 線構造解析によって明らかになった光合成反応中心の構造が示すように、色素間の配向の精密な制御はその機能の発現には欠かせない要素である。こうした観点から、ポルフィリンを中心に立体構造を制御した機能性分子の創出を目的として研究を行った。

(1) 二面角を規制したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体の合成と物性

申請者は、ポルフィリンがメゾ位で直接結合したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体の側鎖に長さの異なる架橋を導入することによりそのポルフィリン環同士の二面角を調節し、さらにその物性を制御することを試みた。¹H NMR スペクトル、X 線結晶構造解析、MM2 計算による検討から、架橋により構造の歪みも伴うものの系統的に二面角が制御されていることを明らかにした。吸収スペクトルでは、二面角の減少とともにソーレー帯吸収が複雑に分裂し、励起子相互作用の変化が示された同時に Q バンドの長波長シフトとそれに対応する蛍光スペクトルの長波長シフト、第一酸化電位の減少を観測して、架橋のない直交型二量体ではほぼ切れている二つのポルフィリン環の電子的相互作用が二面角の減少によって増加していることを結論した。

(2) 二面角を規制したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体のモノニトロ体の合成とその分子内電子移動の制御

二面角を制御したメゾーメゾ結合ポルフィリン二量体にニトロ基を、導入することで分子内にエネルギー勾配を作り、分子内光誘起電子移動の二面角との関係を検討した。過渡吸収スペクトルからは電荷分離が観測され、さらに詳しい測定により電荷分離速度を決定した。得られた電荷分離速度は、ドナーとアクセプターが直接結合していることを反映して十分に大きく、二面角依存性を示さないことを明らかにした。一方、時間分解蛍光スペクトルにより、電子移動によると考えられる消光と競合して CT 発光していることが示唆された

(3) ポルフィリンーイミド直接連結分子における光誘起電子移動

申請者は、電子ドナーである亜鉛ポルフィリンに電子アクセプターとして還元電位の異なるイミドを直接結合させた分子 8 種類を合成した。X 線構造解析によりポルフィリンとイミドが立体障害のためにはほぼ直交した配置を取っていることが明らかとなり、吸収スペクトルはどの化合物もほぼ等しいことから、基底状態での相互作用は小さい。これらの化合物について求められた、一重項第二励起状態 (S2) からの電子移動速度は顕著なベル型のエネルギーギャップ依存性を示すことを明らかにした。またエネルギーギャップが小さい S1 からの電子移動では、再結合過程と併せて同様にベル型の依存性を示すことがわかった。

(4) 5, 15-ジアリールポルフィリン亜鉛錯体の銀塩酸化によるポリ 5, 15-ポルフィリニレンの合成

申請者は、銀塩酸化反応において溶媒のクロロホルムに少量の添加物を加え、GPC-HPLC による分析を行った。ジメチルアセトアミドをはじめとする極性溶媒などの添加により銀塩酸化反応が劇的に加速されることを発見した。また加熱による

反応の促進も認められ、さらに溶解性の高い基質ポルフィリン単量体を用いることで、重量平均分子量が25万のポリマーを得ることに成功した。得られたポルフィリンポリマーの吸収・蛍光スペクトルや MALDI-TOF マススペクトルを用いた分析によりメゾ位で位置選択的にカップリング反応が進行していることを明らかにした。

以上のように、申請者はこれまでにないポルフィリン誘導体の立体構造の制御を行い、それに伴う物性の変化を明らかにした点でその業績は高く評価できる。よって申請者の研究は博士（理学）の称号に値するものであることを認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。