

氏 名	すすむ きみ ひろ 進 公 博
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1598 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 24 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	工学研究科分子工学専攻
学位論文題目	Photophysical Processes in Multi-Porphyrin Systems (ポルフィリン複合体の光物理過程)

論文調査委員 (主 査)
教授 山 邊 時 雄 教授 森 島 績 教授 田 中 一 義

論 文 内 容 の 要 旨

光合成の初期過程では色素間の電子的な相互作用の程度は精巧に調節されており、それが一連の高速かつ高効率のエネルギー移動や電子移動につながっている。このような生体での精巧な過程を理解し、人工の系に応用するためには、生体の複雑な因子を簡素化したポルフィリンモデル化合物によるアプローチが有効である。本論文は、光合成初期過程における色素間相互作用を理解し、その色素の組織化の方法を人工の系に応用するための、ポルフィリン複合体の合成と光物性に関する研究であり、緒言、結論及び本論 2 編 7 章よりなる。

緒言では、光合成の初期過程、特に、光捕集アンテナ複合体と光合成反応中心におけるエネルギー移動・電子移動の機構と、それらの機構解明のためのモデル化合物によるアプローチの重要性について述べている。

第 1 編では、中心リン原子からの安定な軸結合形成が可能なリンポルフィリンを基本ユニットとしたポルフィリン複合体の合成及び種々の光物性について述べている。第 1 章では、“wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマー、トライマーを合成し、それらの励起状態の物性について検討している。このようなダイマー、トライマーは、高極性溶媒中、ポルフィリン同士が部分的にスタックした状態において、励起状態からの無輻射失活過程が増加することを示した。これは、高極性の環境において、励起状態から電荷移動状態への経由が促進されたことによるものと述べられている。第 2 章では、“center-to-edge”型ポルフィリンダイマー、トライマーを系統的に合成する方法を確立している。リン原子挿入反応とそれに続く外側のポルフィリンの塩素配位子の軸交換反応は、種々の超分子システムの構築ならびにポルフィリン複合体の電子物性の制御を可能にしている。第 3 章では、種々の軸置換基を持つ“center-to-edge”型リンポルフィリンダイマー、トライマーの光物性について検討している。これらダイマー、トライマー内におけるポルフィリン間の電子的相互作用は弱い、が、“wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマー、トライマーよりも励起状態の失活過程における電荷移動状態の寄与が大きいことが明らかにされている。これは

ねじれ分子電荷移動の理論において援用される“minimum overlap rule”により系統的に説明されている。第4章では、フリーベースポルフィリンとリンポルフィリンからなる新規なトライアドの合成と電子移動について述べている。このトライアドは3つのポルフィリンを意図的に酸化還元電位の勾配をかけて並べた分子であり、多段階電子移動が達成されていることが示唆されている。3つのポルフィリンは互いの π 電子系の重なりが小さい配向で連結されており、反応中心のスペシャルペアから始まる電子移動経路をエネルギー、構造の両面において反映している。第5章では、リンポルフィリンの末端の置換基の電子供与性を変えることにより励起状態のエネルギーレベルが系統的に変化することを利用して、励起状態のエネルギーレベルの異なるポルフィリンを架橋した新規な“wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマーを合成し、エネルギー移動特性について検討している。このダイマーは、これまでに合成されてきた亜鉛ポルフィリン—フリーベースポルフィリンのエネルギー移動システムと比べても、かなり効率の良いエネルギー移動が達成されることを明らかにしている。

第2編では、ポルフィリン環の末端同士をスパーサーなしに直接結合した新規なポルフィリン複合体を合成し、それらの光物性について検討している。

第1章では、meso-to-meso直結型ポルフィリンアレイを合成し、その結合形態が光物性に及ぼす影響について検討している。吸収スペクトルではソーレ帯の大きな分裂がみられ、これをエキシトンカップリング理論により説明している。その分裂の様式は、結合したポルフィリン同士が互いに直交した配向をとることを示唆するものである。また、Q帯では顕著な長波長シフトが見られたが、ポルフィリン環同士の電子的相互作用は小さいことが示唆されている。第2章では meso-to- β 直結型ポルフィリンダイマーを合成し、同様に光物性について検討している。このようなダイマーの直交構造は吸収スペクトルとともにプロトン NMR における環電流効果によっても明らかにされている。さらに、双極子近似を用いたダイマーのエキシトン相互作用についての考察も述べられている。

いずれの直結型複合体においても、励起状態の失活過程は対応するモノマーと比べてほとんど摂動を受けておらず、ポルフィリンの複合化による余計な消光過程を引き起こすことなく、吸収領域を広げることが可能としている。これは生体の光捕集アンテナシステムを人工的に実現する上での有用な方法である。

結論では、本論文で得られた成果を総括するとともに、それぞれのモデル化合物で得られた光物性と、生体での機構との関連性について言及している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、ポルフィリン間の結合形態がその相互作用にどのような影響を及ぼすものであるかを系統的に評価するために、種々のポルフィリン複合体を合成し、その光物性についての研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. “wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマー、トライマーは、高極性溶媒中、天然の光合成反応中心における特異な対称構造に近い部分的にスタックした構造をとり、励起状態の失活過程において電荷移動状態が寄与することを明らかにした。

2. “center-to-edge”型リンポルフィリンダイマー、トライマーの励起状態の失活過程においても電荷

移動状態が寄与し、かつその程度は“wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマー、トライマーよりも大きく、この差はポルフィリン間の配向に由来することを示唆した。

3. フリーベースポルフィリンとリンポルフィリンからなる新規なトライアドを合成し、多段階電子移動が達成されていることを明らかにした。

4. ポルフィリンのメソ位の置換基の異なるリンポルフィリン同士を架橋した“wheel-and-axle”型リンポルフィリンダイマーを合成し、生体類似の高速かつ高効率のエネルギー移動が達成されていることを示した。

5. ポルフィリン環の末端同士をスパーサーなしに直接結合した新規なポルフィリン複合体を合成し、これらについて励起一重項状態の安定化、強いエキシトン相互作用を示すとともに、ポルフィリン π 電子系の直接の結合にもかかわらず、直結型複合体の励起状態の失活過程は対応するモノマーと比べてほとんど摂動を受けないことを明らかにした。

以上のように、本論文は、種々のポルフィリン複合体について、それらの合成法の確立及びポルフィリン同士の結合形態や各ユニットの電子状態と複合体の光物性との関連について明らかにしたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成9年1月27日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。