

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	ほり たかあき 堀 高彰
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) Studies on giant porphyrin wheels and on aggregation behavior of porphyrin family (巨大環状ポルフィリン多量体とポルフィリン類縁体の集合化に関する研究)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 大須賀 篤弘 教授 丸岡 啓二 教授 林 民生 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士（理 学）	氏名	堀 高彰
論文題目	Studies on giant porphyrin wheels and on aggregation behavior of porphyrin family (巨大環状ポルフィリン多量体とポルフィリン類縁体の集合化に関する研究)		
(論文内容の要旨) 光合成は光捕集アンテナと呼ばれる組織が光エネルギーを吸収することで始まる。X 線結晶構造解析により、光合成細菌の光捕集アンテナの構造は多数のバクテリオクロフィルが環状に規則的に配列されていることが分かった。つまり多数の色素分子が適切に配列されて単分子ではみられなかった新たな機能を発現している。この事実に基づき、ポルフィリンとその類縁体を多数集合化させることで新たな機能が発現するのではないかと考え、多数の色素分子からなる構造体の構築に着手した。天然の光捕集アンテナ中の色素分子が分子間で強く電子的に相互作用して機能を発現しているのに対して、ポルフィリン同士が電子的に強く相互作用する環状ポルフィリン多量体の合成例はこれまで限られてきた。電子的に強く相互作用するメゾメゾ結合ポルフィリンが得られる銀塩酸化反応を鍵反応として、天然の光捕集アンテナに匹敵するような環状ポルフィリン多量体の合成を試みた。1,3-フェニレン架橋ポルフィリン2量体を出発原料として、銀塩酸化反応を繰り返し行なうことでポルフィリンを最大 128 個含むポルフィリン多量体の合成に成功した。これらの分子のうち、ポルフィリンを 10 個から 32 個含む多量体は高希釈条件化での分子内環化反応により環状多量体を与えることが分かった。合成した一連の環状ポルフィリン多量体の光物性を測定した結果、効率的なアンテナ機能を発現するためには色素分子の数を増やすのと同時に、剛直な分子骨格を有していることが必要なことが分かった。ポルフィリン骨格からピロール間を結ぶ炭素原子のひとつを除いた骨格を持つコロールは、その合成の困難さからあまり研究が発展していない領域であった。メゾ位の置換基としてポルフィリンが様々な骨格を受け入れるのに対して、未だ合成が達成されていないコロールも多い。ライブラリーを増やす手段として、コロールの中でも高い安定性と合成の簡便さを持ち合わせるメゾペンタフルオロフェニル置換コロールに対して、芳香族求核置換反応を行なった。段階的な求核剤の導入が可能であることが分かり、ABC コロールの合成にも成功した。有機ゲルは有機分子が 1 次元鎖を構築し、それが 3 次元網目構造を作り、その隙間に有機溶媒分子が取り込まれた結果、有機溶媒の流動性のなくなった状態を言う。魅力的な物性を持つコロールではあるが、その集合化に関する研究はほとんど行なわれていなかった。コロールに対する芳香族求核置換反応を応用して、有機溶媒中でゲル化するような分子の合成に取り組んだ。ゲル化のテストを行なうと、炭素数が 1 と 8 のアミンを導入した系では、調べた有機溶媒中では全くゲル化しなかった。炭素数 12 と 16 の系では、シクロヘキサン、ヘキサンのような炭化水素系の溶媒中ではゲル化することが分かった。ゲルの状態を詳しくみるためにシクロヘキサングルの吸収スペクトルを測定した。その結果 Soret 体の短波長シフトが観測されたことから、ゲル中でコロールユニットは H 会合体を形成していることを見出した。			

(論文審査の結果の要旨)

光合成は光捕集アンテナと呼ばれる組織が光エネルギーを吸収することで始まる。X線結晶構造解析により、光合成細菌の光捕集アンテナの構造は多数のバクテリオクロフィルが環状に規則的に配列されていることが分かった。つまり多数の色素分子が適切に配列されて単分子ではみられなかった新たな機能を発現している。この事実に基づき、ポルフィリンとその類縁体を多数集合化させることで新たな機能が発現するのではないかと考え、申請者は多数の色素分子からなる構造体の構築に着手した。共有結合や非共有結合を介して環状ポルフィリン多量体を合成する試みはこれまでもいくつか行なわれてきた。しかし、天然の光捕集アンテナ中の色素分子が分子間で強く電子的に相互作用して機能を発現しているのに対して、ポルフィリン同士が電子的に強く相互作用する環状ポルフィリン多量体の合成例はこれまで限られてきた。電子的に強く相互作用するメゾーメゾ結合ポルフィリンが得られる銀塩酸化反応を鍵反応として、天然の光捕集アンテナに匹敵するような環状ポルフィリン多量体の合成を試みた。1,3-フェニレン架橋ポルフィリン2量体を出発原料として、銀塩酸化反応を繰り返すことによりポルフィリンを最大128個含むポルフィリン多量体の合成に成功した。これらの分子のうち、ポルフィリンを10個から32個含む多量体は高希釈条件化での分子内環化反応により環状多量体を与えることが分かった。合成した一連の環状ポルフィリン多量体の光物性を測定した結果、効率的なアンテナ機能を発現するためには色素分子の数を増やすと同時に、剛直な分子骨格を有していることが必要ことが分かった。ポルフィリン骨格からピロール間を結ぶ炭素原子のひとつを除いた骨格を持つコロールは、その合成の困難さからあまり研究が発展していない領域であった。メゾ位の置換基としてポルフィリンが様々な骨格を受け入れるのに対して、未だ合成が達成されていないコロールも多い。ライブラリーを増やす手段として、コロールの中でも高い安定性と合成の簡便さを持ち合わせるメゾペンタフルオロフェニル置換コロールに対して、申請者は芳香族求核置換反応を行なった。段階的な求核剤の導入が可能であることが分かり、ABCコロールの合成にも成功した。有機ゲルは有機分子が1次元鎖を構築し、それが3次元網目構造を作り、その隙間に有機溶媒分子が取り込まれた結果、有機溶媒の流動性がなくなった状態を言う。魅力的な物性を持つコロールではあるが、その集合化に関する研究はほとんど行なわれていなかった。コロールに対する芳香族求核置換反応を応用して、申請者は有機溶媒中でゲル化するような分子の合成に取り組んだ。ゲル化のテストを行なうと、炭素数が1と8のアミンを導入した系では、調べた有機溶媒中では全くゲル化しなかった。炭素数12と16の系では、シクロヘキサン、ヘキサンのような炭化水素系の溶媒中ではゲル化することが分かった。ゲルの状態を詳しくみるためにシクロヘキサゲルの吸収スペクトルを測定した。その結果 Soret 体の短波長シフトが観測されたことから、ゲル中でコロールユニットはH会合体を形成していることを見出した。

以上のように申請者は環状ポルフィリン多量体とポルフィリン類縁体の集合化に関する研究を飛躍的に発展させてきた。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なった。その結果、合格と認めた。