

称号及び氏名 博士（工学）笹部 久宏

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 31 日

論文名 「ロタキサンをプラットフォームとする
光誘起電子移動系の設計と構築」

論文要旨

特定分子に対する光照射による電荷分離状態の生成は光エネルギーを化学エネルギーとして固定するための方法として非常に重要なものである。自然界における光合成の反応中心では、空間伝達型多段階電子移動反応が起こり、秒単位の寿命をもつ長寿命電荷分離種がつくられ、それによって水の酸化、ATP と NADPH の合成など生命の維持に必要な多くの反応が引き起こされている。そのため、空間伝達型多段階電子移動系を人工的に再現すれば、人工光合成反応中心というべき効率のよい電荷分離系を構築できると期待されるだけでなく、天然の光合成反応中心で、なぜ空間を介した多段階光誘起電子移動が利用されているのかを解明する有益な情報を提供すると思われる。これまで電子ドナーとアクセプターを空間的にある特定の関係に配置した様々な人工光電荷分離系が構築され、その光電荷分離挙動が検討されてきたが、いずれも、ドナーとアクセプターを結ぶ化学結合を介した電子移動の可能性を否定することが出来なかった。天然の光合成反応中心のように、ドナーとアクセプターを包含する巨大な反応場を構築することができれば空間伝達型電子移動が実現できると考えられるが、そのような巨大な分子認識場の構築は現在の有機化学をもってしても極めて難しい。本研究では、構成ユニットが共有結合でなく、機械的な結合を介して結ばれたロタキサンをプラットフォームとして用いることに着目し、ロタキサンの構成ユニット上に光・電子活性な官能基を導入することによって天然の光合成反応中心と同様な空間伝達型光誘起電子移動系を構築することを検討したものである。本論文は全6章

と補遺から構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、従来までの共有結合や配位結合に代わり、インターロクト化合物の空間結合を利用することで、原理的に天然の光合成反応中心と同様の空間伝達型多段階電子移動系が構築でき、天然の光合成反応中心のような長寿命電荷分離種の生成が期待できることを示した。しかしながら、インターロクト化合物にフラレン (C_{60}) をはじめとする複数の光・電子活性な置換基を導入する簡便かつ効率的な手法がないため、インターロクト分子上に光誘起電子移動系を構築することが困難であることを述べた。そこで、クラウンエーテルと第二級アンモニウム塩からなるロタキサンが、大量合成が簡便かつ容易で分子設計の自由度が高いこと、さらには、得られるロタキサンを N -アシル化することによって輪と軸との間に働く強い水素結合を除去できるだけでなく、新たな官能基導入も可能であることに着目した。この系を用いてロタキサン上に光・電子活性な置換基を導入することによって電子移動が空間伝達型となる光誘起電荷分離系が構築できることを議論した。

第 2 章では、まず、ドナー性を低下させずに電子供与体をロタキサン上に効率的に導入する簡便な手法の開発を目的として、ウレタン形成反応による擬ロタキサンの末端封鎖法の開発を行った結果について述べた。末端に水酸基を有する擬ロタキサンに対して有機スズ触媒によるウレタン形成反応を適用することにより高効率でロタキサンが合成できることを明らかにした。さらに、このウレタンエンドキャップによるロタキサン合成法が高い官能基許容性をもち、輪および軸上に様々な官能基をもつロタキサンの大量合成が可能な優れた手法であることを明らかとした。ウレタンエンドキャップにより合成したロタキサンを無水酢酸でアシル化すると、2つのアシル化を受ける部位のうち選択的にアンモニウム塩の窒素がアシル化された。得られる中性のロタキサンは、クラウンエーテルと第二級アンモニウム塩との間に働く強い水素結合が除去され、軸と輪に相互作用をもたないことから、輪上に C_{60} を、軸上に電子供与体をそれぞれ導入することにより、純粋な空間を介した光誘起電子移動系の構築が期待された。

第 3 章では、ロタキサンをプラットフォームとする空間伝達型光誘起電子移動系を構築することを目的として、アクセプターユニットとして C_{60} 、ドナーユニットとしてトリフェニルアミン (TPA) あるいはフェロセン (Fc) を有する二元系ロタキサンの合成とその光誘起電子移動挙動を検討した結果について述べた。

α -キノジメタンと C_{60} との Diels-Alder 反応 (DA 反応)を利用することにより、中性で熱および化学的に安定な C_{60} をもつクラウンエーテルを設計・合成した。 C_{60} 誘導体は一般に溶解性が低い、エステルを導入することにより、非常に溶解性の高い C_{60} 含有クラウンエーテルが得られた。このクラウンエーテルを用い、第 2 章で開発したウレタンエンドキャップ法を、ドナーユニットを含むイソシアナートに適用することにより、対応するロタキサンを良好な収率で合成した。また、得られたロタキサンのアンモニウム塩を *N*-アシル化することにより、輪および軸コンポーネントに相互作用をもたない中性のロタキサンへ高収率で導くことが可能となった。 C_{60} -TPA 二元系ロタキサンの光誘起電子移動挙動について検討したところ、空間伝達型光誘起電子移動によって最高 330 ns の寿命を持つ電荷分離種が生成することを明らかとした。本系は純粋に空間伝達のみで光誘起電子移動が起こった初めての系であり、空間伝達型光誘起電子移動系を構築するにあたってロタキサンが優れたプラットフォームとなることを実証した。

第 4 章では、第 3 章で開発した光誘起電子移動系に多段階電子移動を組み込み、高効率・長寿命な電荷分離種を生成することを目的に、ロタキサンの軸末端を C_{60} で封鎖する手法の開発について述べた。末端にスルチンユニットをもつ擬ロタキサンを C_{60} でエンドキャップすることにより、軸末端に C_{60} をもつロタキサンが合成できることを明らかにした。エンドキャップ剤として C_{60} のみならず、フマル酸ジメチル、アセチレンジカルボン酸ジメチルなどの電子欠損型のジエノフィルを用いることができ、種々の官能基化されたロタキサンがいずれも収率よく得られた。生成したロタキサンはいずれも有機溶媒に対する溶解性が非常に高いことから、本ロタキサン合成法により、化学修飾に対する自由度が高く、空間伝達型光誘起電子移動系を構築するための優れたプラットフォームとなるロタキサンが得られることを明らかにした。さらに、クラウンエーテル上に亜鉛ポルフィリン (ZnP) ユニットをもつ擬ロタキサンを用いると、 C_{60} によるエンドキャップ反応が促進されることを明らかにした。この反応促進効果は、UV-vis スペクトルから、ロタキサン内で C_{60} と ZnP の間に働く強い電荷移動相互作用のためであることが示唆された。これは、 C_{60} と ZnP の相互作用を有機合成へ積極的に利用した初めての例である。

第 5 章では、空間伝達型多段階光誘起電子移動系を構築することを目的に、第 4 章で開発した手法を利用して軸の両末端に TPA あるいは Fc と C_{60} を、輪にポルフィリン (MP) をもつロタキサンを

合成し、その光誘起電子移動挙動を検討した結果について述べた。末端にスルチンをもつアンモニウム塩を軸とし、輪として MP をもつクラウンエーテルを用いて C₆₀ との DA 反応を行うことにより、C₆₀-MP-TPA 三元系ロタキサンを合成した。このロタキサンの光誘起電子移動挙動について検討したところ、寿命 150-290 ns の電荷分離種が生成することを明らかにした。しかし、C₆₀-MP-TPA 三元系ロタキサンは、MP と TPA の酸化電位があまり変わらず、TPA から MP への効率的なカスケード型の電子移動が起こらないため、必ずしも期待通りの多段階電子移動による電荷分離種の形成には至らなかった。そこで、ZnP-C₆₀ 二元系ロタキサンをドナーの酸クロリドでアシル化したところ、輪と軸に相互作用をもたない C₆₀-ZnP-ドナー三元系ロタキサンを効率的に合成できることを明らかとした。UV-vis スペクトルで C₆₀-ZnP 間相互作用を検討したところ、アシル化後のロタキサンは C₆₀-ZnP 間の強い電荷移動相互作用をもたないことが明らかになった。すなわち、C₆₀-ZnP 二元系は、そのアシル化により、ドナーコンポーネントを導入できるだけでなく、同時に C₆₀-ZnP 間の相互作用も除去できることを実証した。

第 6 章では本論文で得られた成果を総括した。

補遺では、アルキンのヒドロシリル化による擬ロタキサンの末端封鎖法の開発を行った結果について述べた。

本論文の基礎となる発表論文

No.	論文題目	著者名	発表誌名	本論文との対応
1	Synthesis of [2]- and [3]Rotaxanes by End-capping Approach Utilizing Urethane Formation	Y. Furusho H. Sasabe D. Natsui K. Murakawa T. Takata T. Harada	<i>Bull. Chem. Soc. Jpn.</i> , 2004 , <i>77</i> , 179-185.	第2章
2	Photoinduced Electron-Transfer Process between [60]Fullerene and Triphenylamine Moieties Tethered by Rotaxane Structures. Through-Space Electron Transfer via Excited Triplet States of [60]Fullerene	A. S. D. Sandanayaka H. Sasabe Y. Araki Y. Furusho O. Ito T. Takata	<i>J. Phys. Chem. A</i> , 2004 , <i>108</i> , 5145-5155.	第3章
3	End-capping of a Pseudorotaxane via Diels-Alder Reaction for the Construction of C ₆₀ -Terminated [2]Rotaxanes	H. Sasabe N. Kihara Y. Furusho K. Mizuno A. Ogawa T. Takata	<i>Org. Lett.</i> , 2004 , <i>6</i> , 3957-3960.	第4章
4	Photoinduced Electron-Transfer Process in Rotaxanes Containing Porphyrins as Pendant and [60]Fullerene and Triphenylamine as Stoppers of Axle; Through-Space vs. Through-Bond Electron Transfer	H. Sasabe Y. Furusho A. S. D. Sandanayaka Y. Araki N. Kihara K. Mizuno O. Ito T. Takata	<i>J. Phys. Chem. A</i> , <i>submitted for publication.</i>	第5章

5	Synthesis and Photoinduced Electron and Energy Transfer Processes in Rotaxanes Containing Zinc Porphyrin as Pendant and [60]Fullerene, Triphenylamine as Stoppers of Axle; Effect of Charge Shift	H. Sasabe Y. Furusho A. S. D. Sandanayaka Y. Araki N. Kihara K. Mizuno O. Ito T. Takata	<i>J. Am. Chem. Soc., submitted for publication.</i>	第5章
6	Synthesis, Structure, and Properties of [2]Rotaxanes Including [60]Fullerene, Porphyrin, and Ferrocene Moieties	H. Sasabe Y. Furusho A. S. D. Sandanayaka Y. Araki N. Kihara K. Mizuno O. Ito T. Takata	<i>J. Phys. Chem. A, submitted for publication.</i>	第5章
7	Synthesis of [60]Fullerene Containing [2]Rotaxanes	H. Sasabe N. Watanabe G. A. Rajikumar Y. Furusho N. Kihara K. Mizuno O. Ito T. Takata	<i>Tetrahedron Symposia-in-Print, submitted for publication.</i>	第3、4、5 章
8	Efficient Synthesis of [2]- and Higher Order Rotaxanes via the Transition Metal-Catalyzed Hydrosilylation of Alkyne	H. Sasabe N. Kihara K. Mizuno A. Ogawa T. Takata	<i>Chem. Commun., submitted for publication.</i>	補遺

本論文に関係するその他の発表

No.	論文題名	著者名	発表誌名
1	Facile Routes to Ru(η^3 -Allyl)(NO)(PPh ₃) ₂ Complexes via Hydrometalation of RuH(NO)(PPh ₃) ₃ to 1,3-Butadienes and Allenes	S. Nakanishi H. Sasabe T. Takata	<i>Chem. Lett.</i> , 2000 , 1058-1059.
2	Preparation of Ru(η^3 -Alkenylallyl)(CO)Cl(PPh ₃) ₂ Complexes via Carbometalation of Allenes with Alkenyl Ruthenium Complexes	H. Sasabe S. Nakanishi T. Takata	<i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 2002 , 177-180.
3	Diastereotopic Relationships between Planar- and Central Chiralities in the Formation of Ru(η^3 -Allyl)(CO)(PPh ₃)(L-L') Complexes	H. Sasabe S. Nakanishi T. Takata	<i>Inorg. Chem. Commun.</i> , 2003 , 1140-1143.

審査結果の要旨

本論文は、構成ユニットが共有結合でなく、機械的な結合を介して結ばれたロタキサンをプラットホームとして用いることに着目し、ロタキサンの構成ユニット上に光・電子活性な官能基を導入することによって天然の光合成反応中心と同様な空間伝達型光誘起電子移動系を構築することを検討した結果をまとめたものであり、つぎのような結果を得ている。

- 1) ドナー性を低下させずに電子供与体をロタキサン上に効率的に導入する手法を見出した。また、コンポーネント間に強い水素結合をもつロタキサンから相互作用を消去することにより、純粋な機械的結合で結ばれたロタキサンの合成に成功した。
- 2) 輪上にフラレン (C_{60})、輪上にドナーを有するロタキサンを合成し、得られたロタキサン上で光誘起電子移動が起こることを明らかにした。本系は純粋に空間伝達のみで光誘起電子移動が起こった初めての系であり、空間伝達型光誘起電子移動系を構築するにあたってロタキサンが優れたプラットホームとなることを実証した。
- 3) 軸上にスルチンユニットをもつ擬ロタキサンを C_{60} で末端封鎖することにより、軸末端に C_{60} をもつロタキサンが合成できることを明らかにした。さらに、クラウンエーテル上に亜鉛ポルフィリン (ZnP) ユニットをもつ擬ロタキサンを用いて、 C_{60} による末端封鎖反応が促進されることを明らかにした。これは、 C_{60} と ZnP の相互作用を有機合成へ積極的に利用した初めての例である。
- 4) 軸の両末端にトリフェニルアミンあるいはフェロセンと C_{60} を輪にポルフィリンをもつロタキサンを合成し、その光誘起電子移動挙動を検討した。ロタキサン上へ C_{60} を導入する手法や複数の光・電子活性なユニットを導入するための基本的な合成戦略、および多段階電子移動に必要な分子設計指針を得た。

以上の諸結果は、空間伝達型多段階電子移動系を構築するための有用な知見を与えるだけでなく、天然の光合成反応中心で空間伝達型多段階電子移動が利用されている理由を解明すると期待される。また、申請者が自立して研究活動を行うにあたって十分な能力と学識を有することを証したものである。

3. 最終試験結果の要旨

審査委員会は平成 17 年 3 月 3 日、委員全員出席のもとに、申請者に論文内容の説明を行わせ、関連する問題について諮問を行った結果合格と判明した。

4. 公聴会の日時

平成 17 年 3 月 3 日 10 : 30 ~ 12 : 00

5. 審査委員会の所見

本委員会は、論文の審査および最終試験の結果から、申請者に対して博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。