

称号及び氏名	博士（工学） 江副 正之
学位授与の日付	平成18年3月31日
論文名	「Functionalization of Porphyrins Using Diarylurea Skeletons (ジアリール尿素骨格を利用したポルフィリン化合物の機能化)」
論文審査委員	主査 中澄 博行 副査 河野 健司 副査 水野 一彦

論文要旨

近年、化石エネルギーの大量消費によってその枯渇が懸念され、また排出される二酸化炭素によってもたらされる地球温暖化は世界的な環境問題として取り上げられている。このような観点から、クリーンな代替エネルギー開発は急務であり、特に太陽光の有効利用に注目が寄せられている。天然の光合成系は優れた光エネルギー変換素子であり、その作用機構から多くの光機能素子の設計指針を得ることができる。とりわけ光合成初期過程における光エネルギー捕集および電子移動反応は、太陽光を効率的に集め、化学反応へと変換する重要な光物理過程であり、優れたエネルギーおよび電子移動機能の発現にはクロロフィルなどの光合成色素の精密な配置が鍵となっている。最近では、これら光合成初期過程のモデル系の構築が盛んに試みられ、クロロフィルの類似化合物であるポルフィリンを基盤とした多くの光機能性分子の開発研究が活発に行われている。

本論文では、光合成系で見られるようなエネルギー移動および電子移動に関与するクロロフィル間の配向制御に注目し、そのモデル分子としてポルフィリンを用いた多量体の配向制御やレセプター機能化について検討した。これら機能化部位としてジアリール尿素骨格の構造特性とカルボニル基の双極子によるカチオン認識能に着目した。

はじめに、ジアリール尿素骨格を連結部位とするポルフィリン多量体を合成し、発色団間の配向制御ならびに分子内エネルギー移動に及ぼすジアリール尿素骨格の影響について検討した。ポルフィリンの機能化については、ジカチオン骨格を有する電子受容体のヘキサメチルオロゲン (HV²⁺) を認識・固定化できるレセプターの構築を目指して、ポルフィリン環にジアリール尿素部位を導入し、その錯形成に伴う光誘起電子移動について詳細に検討した。

第1章では、本研究の背景、目的および本論文の概要について述べた。

第2章では、最初に、ジアリール尿素骨格で連結された新規な構造制御型亜鉛ポルフィリン二量体および三量体の合成について検討した。これらポルフィリン誘導体はアミノポルフィリン前駆体から2段階を経て簡便に得ることができた。ジアリール尿素骨格のアリール基上にポルフィリンに対してパラ位にメチル基を導入した二量体および三量体では、吸収スペクトルにおいてポルフィリン発色団間の励起子相互作用による Soret 帯の短波長シフトが認められたことから、分子内の立体反発によってポルフィリン発色団が対面型構造へ制御されることがわかった。このような配向制御は、二量体の

1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン (DABCO) に対する高い錯形成能によっても明らかにされた。すなわち、配向制御された亜鉛ポルフィリン二量体は DABCO と配位結合を介してサンドイッチ型の 1 : 1 錯体を形成し、非配向型二量体に比べて高い錯形成能を示した。

次に、ジアリール尿素骨格を連結部位とする対面型およびアンチ配向型アントラセン-亜鉛ポルフィリンダイアッドを合成し、発色団間の配向がエネルギー移動に及ぼす影響について検討した。これらダイアッドにおける発色団間の配向は、¹H NMR スペクトルにおいてアントラセン部位のプロトンがポルフィリン π 電子系から受ける磁氣的異方性を解析することによって明らかにした。これらダイアッドのアントラセン部位を励起した場合、アントラセン部位からの発光はほとんど観測されず、亜鉛ポルフィリン部位からの蛍光強度の増大が認められたことから、アントラセン発色団から亜鉛ポルフィリンへの分子内エネルギー移動が示唆された。亜鉛ポルフィリン部位の発光の増大はアンチ配向型ダイアッドよりも対面型ダイアッドで顕著となり、また、アンチ配向型ダイアッドでアントラセン部位の残余蛍光成分が観測された。すなわち、対面型ダイアッドでは、連結部位であるジアリール尿素骨格によって発色団が対面型に制御され、効率的なエネルギー移動が生じることがわかった。

第 3 章では、最初に、HV²⁺ との錯形成が可能な 2 つのジアリール尿素骨格で連結された亜鉛ポルフィリン二量体を合成し、その機能特性について検討した。この二量体は Soret 帯領域において青色移動した半値幅の狭い吸収スペクトルを示すことから、ポルフィリン環同士が堅固な対面型構造に制御されていることがわかった。1H NMR および吸収スペクトル測定から、この二量体は HV²⁺ を 2 つのポルフィリン環の間に挟むようにして捕捉することがわかった。さらに、吸収スペクトルによる滴定実験から錯形成定数 K_{abs2} を求めたところ、この二量体は 1 ヶ所で連結されたもの比べて飛躍的に大きな値を示した。HV²⁺ との錯形成に伴い、この二量体は蛍光消光をも示し、蛍光消光から求めた錯形成定数 K_{em} は K_{abs} とよい一致を示した。また、HV²⁺ との錯形成によって消光した系に DABCO を添加すると亜鉛ポルフィリンの蛍光強度の回復が認められたことから、この二量体では分子認識によって電子移動制御が可能であることがわかった。

次に、光合成系初期過程に見られるようなエネルギー移動によって増感される電子移動系の構築を目指して、ジアリール尿素部位を有するフリーベースポルフィリンレセプターに光捕集アンテナ部位として亜鉛ポルフィリン部位を付与した亜鉛-フリーベースポルフィリンヘテロ二量体の合成を行い、この二量体における分子内エネルギー移動、HV²⁺ との錯形成挙動、さらには錯形成に伴う電子移動について検討した。この亜鉛ポルフィリン部位を励起するとフリーベースポルフィリンへのエネルギー移動が認められ、また ¹H NMR および吸収スペクトル測定から、この二量体はフリーベースポルフィリン上で HV²⁺ を捕捉することがわかった。また、この錯形成に伴って HV²⁺ への電子移動による二量体の蛍光消光が認められた。この消光はフリーベース部位のみならず亜鉛ポルフィリン部位の発光領域においても認められ、電子移動はどちらのポルフィリン部位からも起こることがわかった。

第 4 章では、最初に、亜鉛ポルフィリンに 1 ~ 4 個のジアリール尿素骨格を付与した新規レセプターを合成し、HV²⁺ との錯形成ならびに電子移動について詳細に検討した。これらレセプターは 1 : 1 の化学量論比でポルフィリン環上に HV²⁺ を捕捉することがわかった。各レセプターと HV²⁺ との錯体の安定性は付与したジアリール尿素部位数の増加にともなって増大した。錯形成にともなう自由エネルギー変化とジアリール尿素部位数をプロットしたところ、良好な比例関係が認められた。このプロットから 1 対のカルボニル基の双極子とカチオンとの相互作用の錯形成への寄与は -6.28 kJ/mol と見積もられ、また、ポルフィリンとビオロゲン骨格との相互作用として -11.1 kJ/mol の寄与が見積もられた。また、錯形成に伴って亜鉛ポルフィリンの蛍光消光が認められることから、亜鉛ポルフィリンから HV²⁺ への電子移動は錯形成を介して起こることが示唆された。蛍光寿命および過渡吸収スペクトルから、この電子移動はポルフィリン-重項励起状態から生じ、高速かつ高効率であることが明らかに

なった。

次に、より安定なレセプター-HV²⁺錯体を構築する指針を得るために、詳細な錯形成のメカニズムを明らかにし、さらにはレセプター機能の最適化について検討した。ジアリール尿素部位を付与したフリーベースポルフィリンでも亜鉛ポルフィリンレセプターと同様なHV²⁺との錯形成挙動が認められ、1対の双極子-カチオン相互作用の寄与は亜鉛ポルフィリンレセプターの場合とほぼ一致した(-6.1kJ/mol)。一方、ポルフィリンとビオロゲン骨格との間の相互作用は中心金属によって大きく異なり、亜鉛>ニッケル>フリーベースの順に錯体の安定性が増大した。この順序はポルフィリン骨格の一電子還元能の順に一致することから、ポルフィリン-HV²⁺間の相互作用は主として電荷移動相互作用によるものであることが示唆された。また、錯形成の熱力学的パラメーターを求めたところ、ジアリール尿素部位がビオロゲンの脱溶媒和を促進し、エントロピーの増大が錯体の安定性に大きく寄与していることがわかった。さらに、最も大きな双極子を有するペンタフルオロフェニル尿素部位を付与したレセプターが最も安定な錯体を形成することを見出した。

第5章では本論文で得られた結果の総括を行った。

審査結果の要旨

本論文では、光合成初期過程に見られるようなエネルギー移動系および電子移動系の構築を目的として、ジアリール尿素骨格を用いたポルフィリン発色団の配向制御やレセプター機能の付与に関する研究成果についてまとめたものであり、以下のような成果を得ている。

(1) ジアリール尿素骨格で連結された亜鉛ポルフィリン二量体および三量体を合成し、分子内立体反発によって発色団の配向を対面型構造に制御できることを明らかにした。

(2) ジアリール尿素骨格を連結部位とする対面型およびアンチ配向型アントラセン-亜鉛ポルフィリンダイアッドを合成し、対面型構造においてより効率的な分子内エネルギー移動がおこることを明らかにした。

(3) 2つのジアリール尿素骨格で連結された対面型亜鉛ポルフィリン二量体を合成し、ビオロゲンに対するレセプター機能の付与に成功した。また、ビオロゲンとの錯形成によって効率的な電子移動がおこることを示し、さらに他分子の拮抗作用によって電子移動の制御が可能であることを明らかにした。

(4) 光捕集アンテナ部位として亜鉛ポルフィリンを連結した、ジアリール尿素骨格をビオロゲン認識部位とするポルフィリンレセプターを合成し、ポルフィリンから錯形成したビオロゲンへの電子移動は、亜鉛ポルフィリンからの分子内エネルギー移動によって増感されることを示した。

(5) 4個のジアリール尿素骨格を導入した亜鉛ポルフィリンレセプターを合成し、ビオロゲンと極めて安定な1:1錯体を形成することを示した。また、このレセプターからビオロゲンへの電子移動は錯形成によって促進され、亜鉛ポルフィリンの一重項励起状態から生じることを明らかにした。

(6) ジアリール尿素骨格を導入したポルフィリンレセプターのビオロゲン認識機構について検討し、錯形成にはジアリール尿素-ビオロゲン間の双極子-カチオン相互作用のみならずポルフィリン-ビオロゲン間の電荷移動相互作用が重要であることを定量的に示した。また、ビオロゲンの脱溶媒和によるエントロピーの増大が錯体の安定化に大きく寄与することを明らかにした。

以上の諸結果は、エネルギー移動および電子移動に関与する発色団の配向制御、さらには機能制御に関して有用な提案を行ったものであり、光機能性分子材料の開発に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。