

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 ポルフィリンの精密配向制御によるキラル集積構造の形成とそれを利用した  
電子・エネルギー移動系の構築

( Highly ordered chiral porphyrin assembly for electron- and energy-transfer system )

熊本大学大学院自然科学研究科 産業創造工学専攻 物質生命化学講座

( 主任指導 伊原博隆 教授 )

論文提出者 神徳 啓邦

(by Hirokuni Jintoku )

主論文要旨

《本文》

分子同士が非共有結合である分子間相互作用によって自己集合する低分子集合体は、材料選択の多様性や、分子単独では観察されない新たな機能の発現や機能増幅が可能であるといった点から、ボトムアップ型の有機材料開発の手法として注目を集めている。特に、天然に存在する細胞膜や光合成色素等の低分子集合体の集合メカニズムや機能を解明し、それを模倣することで、生体に匹敵するような効果、効率を持った有機材料開発が盛んに研究されている。近年では、ポルフィリンやフラレーン、チオフェンといった光機能性の化合物を集積化させた分子ワイヤーや有機半導体、有機薄膜太陽電池などの研究が注目を集めており、有機・材料化学のみならず、エネルギー・環境分野への貢献も期待されている。

本研究は、光合成色素であるバクテリオクロフィルや血液中のヘモグロビンの基本骨格化合物であるポルフィリンに注目し、その規則的な集積による機能発現を目的としている。集積化の手法として、我々のグループで研究されているアミノ酸を基本骨格とした二鎖型の L-グルタミド脂質を用いた。このグルタミド脂質は、不斉炭素を中心に配置された三ヶ所のアミド部位による分子間水素結合によって有機溶媒中で高い集積化能を示すことが知られている。このグルタミド脂質をポルフィリンに導入することによって、ポルフィリンの規則的なキラル集積構造の構築と、それに伴う光化学的な特性変化や機能評価を行った。

本論文は全 7 章から成っており、第 1 章を序論、第 7 章を総括とした。

第 1 章では、自己組織化と超分子集合体、それを形成する不斉分子との関係、ポルフィリンの特徴について述べた。

第 2 章では、グルタミド脂質を有する新規ポルフィリン脂質の合成と、その有機溶媒中での集積挙動についての調査を行った。ポルフィリン誘導体はシクロヘキサン/THF (20 : 1)

溶液中で、繊維状の会合体を形成し、溶媒をゲル化させることが確認された。さらに、UV-vis, 円二色性 (CD) スペクトル測定から、この会合体が *H* 会合で *R* キラルを持つ会合種と *J* 会合で *S* キラルを持った会合種からなる、二段階の集積過程から形成されていることが確認された。

第 3 章では、先ほどのポルフィリン誘導体に亜鉛を挿入した亜鉛ポルフィリン脂質を合成し、亜鉛部位の配位結合が及ぼす光学特性、集積構造への影響の調査を行った。亜鉛ポルフィリン脂質はシクロヘキサン中で、ピリジンやその誘導体等の複素環化合物を配位子として添加することにより、配位子の種類に応じた特徴的な光学スペクトルや二次キラリティーの発現、集積構造形成を示すことが明らかとなった。

第 4 章では、優れた電子受容体としての性質を持つフラレンに注目し、その化学修飾を行った。2, 3 章で得られた知見をもとに、ペプチド誘導体とピリジン環を導入したフラレン誘導体を合成し、その有機溶媒中での挙動を観察した。合成したフラレン誘導体は、どちらも有機溶媒への高い溶解性を示し、とくにグルタミド脂質を導入したフラレンは脂質部位由来の集積構造の構築も行うことが確認された。

第 5 章では、2~3 章までに合成したポルフィリン、フラレン誘導体を用いた効率的な電子・エネルギー移動系の構築を試みた。5 章は二つに分かれており、前半部分ではポルフィリン誘導体と既存のピレン誘導体による蛍光共鳴エネルギー移動について報告した。自己組織化部位を有するピレン誘導体は集積することによって励起子二量体 (エキサイマー) を形成し、分子間水素結合によって近傍に存在するポルフィリン誘導体への蛍光共鳴エネルギー移動が確認された。5 章の後半ではポルフィリン脂質とフラレン誘導体を用いた電子移動について報告した。有機溶媒中で集積した亜鉛ポルフィリン脂質にピリジン環を有するフラレンを加えていくと、0.5 当量の添加で 95% 以上という非常に高い消光効率を示した。さらに、UV-vis, CD スペクトル測定から、亜鉛ポルフィリンの会合体がピリジル化フラレンの添加によって新たなキラル配向構造を有した会合状態であることが、TEM 観察から、繊維状から粒状という集積形態の変化が確認された。この蛍光消光には、低分子集合体特有の温度依存性も確認され、非常に高効率で可逆的な電子移動系を構築することに成功した。

第 6 章では、溶液系での議論であった化合物、複合体を薄膜化し、その特性についての調査を行った。最適な薄膜作製と後処理に関する調査と薄膜の光学特性調査を UV-vis, SEM 観察によって行った。自己組織化部位を有する化合物では薄膜作製後の加熱処理によって特徴的な形態変化を示すことが明らかになり、固体状態においてもグルタミド脂質由来の特徴が現れることが確認された。

第 7 章ではこれらの結果をまとめると共に、将来的な応用について論じた。