

## 論文の内容の要旨

### 論文題目

# Construction and Functions of Supramolecular Porphyrin Nano-Architectures (ポルフィリンからなる機能性超分子ナノ構造体の構築)

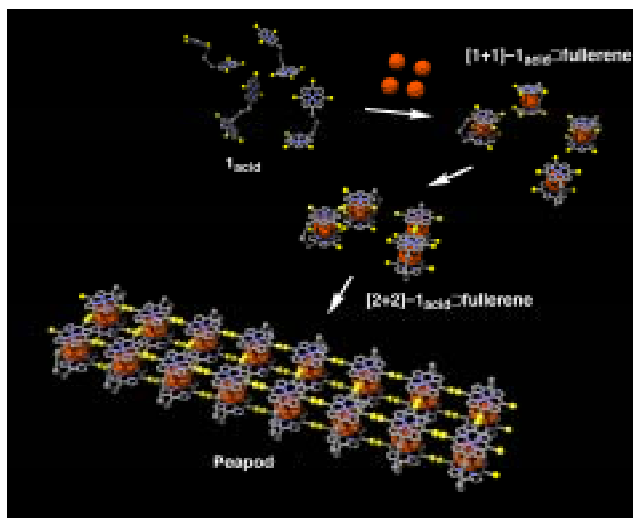
氏名 山口 達也

## 1. 緒言:

1995年に紅色光合成細菌の光捕集アンテナ部位が直径約7 nmの環状構造体からなることが、その結晶構造解析より明らかになった。その内部構造は、クロロフィル分子が、それぞれ18個(B850)、9個(B800)ずつ配列した二重の環構造であることが示された。これら色素分子は、タンパク質との間の超分子的な相互作用のみによって構造を形成している。このようにポルフィリンからなるナノメートルサイズの巨大な構造体が、非共有結合的な相互作用によって形成されることは、その類まれな機能発現のメカニズムのみならず、合成化学的観点からも非常に興味深いものである。そこで本研究では、超分子的な相互作用によりナノメートルサイズのポルフィリン集積体の構造構築をはかった。さらにそのナノ構造に特異的な機能の開発を行った。

## 2. 超分子ポルフィリンピーポッドの構築:

この10年、フラーレンは新規な炭素材料として大きな注目を集めている。一連の研究の中でフラーレンの配列を制御することは重要な課題であり、これまでにフラーレンに対する置換基の導入やポリマー側鎖、主鎖への導入あるいは包接錯体の形成等、多くの試みがなされてきた。1998年にカーボンナノチューブ(CNT)が、フラーレンを自発的にナノチューブ内へ取り込み、その内部空間内においてフラーレンが一次元的に配列することが報告された(ピーポッド)。



Scheme 1. 超分子ポルフィリンピーポッド

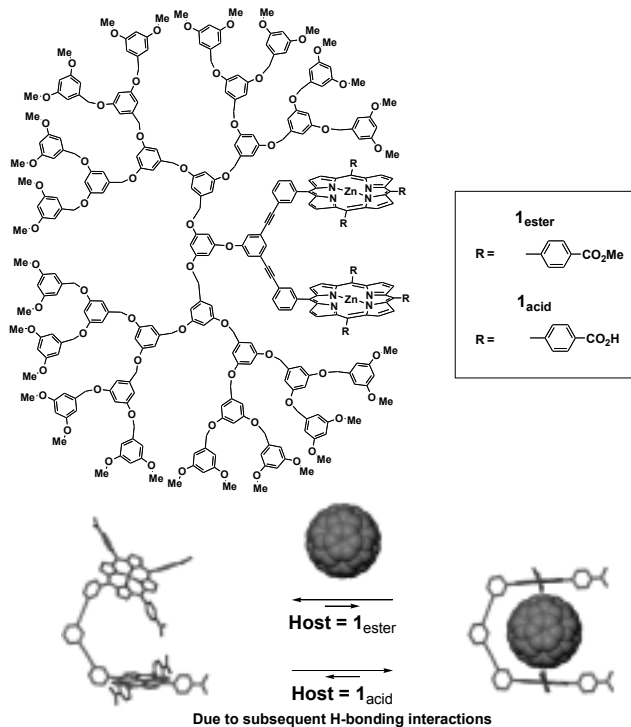
これらの結果は、その構造的な興味のみならず CNT とフラーレンのハイブリッドマテリアルとしてのポテンシャルを提示している。しかし、CNT の溶解度の低さや CNT 同士が強く凝集することによって材料として扱うには依然として課題が残っている。そこで本研究では、水素結合と $\pi$ 電子相互作用により、フラーレンがポルフィリンからなるナノチューブに取り込まれた超分子ピーポッドの構築に成功した。このナノチューブは、ポルフィリンに導入した dendrimer によってフラーレンを内包した状態で溶媒に可溶である。

2分子のポルフィリンを剛直なリンカーでつないだ **1<sub>acid</sub>** を合成した。カルボキシル基を分子間の水素結合ユニットとして、上下それぞれのポルフィリンに3つずつ、計6つ導入した。ポルフィリン環にカルボン酸を導入した際に、モノマーとしての溶解度が極めて減少する。そこで、樹木状高分子である dendrimer を導入することにより有機溶媒に対する高い溶解度を維持させた。この dendrimer 組織は、モノマーが自己集合化した際にポルフィリン集積体を包み込むことが期待でき、その集積体自体を孤立、安定化させることも期待できる。

モノマー (**1<sub>acid</sub>**) は非環状構造であるが、フラーレンを添加することで、上下のポルフィリン間の空孔にフラーレンを包接した包接錯体 (**[1+1]-1<sub>acid</sub>⊃fullerene**) を形成する。このときモノマーがコの字のコンフォメーションを取ることで、カルボン酸の水素結合によってつながった環状構造体 (**[2+2]-1<sub>acid</sub>⊃fullerene**) を形成でき、さらにこのユニット同士が水素結合でポリマー化することでナノチューブ (**Peapod**) を形成する。(Scheme 1)

### 【実験・結果】

TEM 観察により、**1<sub>acid</sub>** とフラーレンの混合系からは、均一な 15 nm の幅をもち、かつ長さが数 $\mu\text{m}$  にもおよぶファイバー構造が確認された (Figure 1:a, b)。興味深いことに、**1<sub>acid</sub>** のみの場合は、長さの短い屈曲した構造しか観察できなかった (Figure 1:c, d)。これは、二枚のポルフィリンをつなぐリンカーの自由回転によると考えられる。つまり、二枚のポルフィリンの向きが異なる syn、anti の異性体が存在し、誤った異性体が均一なチューブ状構造形成の妨げになっている



と考えている。これに対し、フラーレンの存在下では、フラーレンの包接によりポルフィリンの syn-構造が安定化され、選択的にチューブ構造が形成したと考えている。

以上、本研究ではカルボン酸の二量化を利用し、複数のポルフィリンをつなぎ合わせた超分子ポルフィリンナノチューブの構築に成功した。特にフラーレン存在下では、

フラーレンを包接したポルフィリン二量体が優先的にチューブを形成するため数マイクロメートルにおよぶ構造を形成させることに成功した。

### 3. ポルフィリン J 会合体による非線形光学材料の開発:

大容量かつ超高速の情報伝達素子として期待されるオール光システムの構築のために非線形光学材料の研究が盛んに行われている。広い  $\pi$  共役平面を有するポルフィリンは、非線形光学特性に対して高い感度および高速応答が期待できる。さらに様々な修飾置換基と中心金属の選択が可能であることから材料開拓に大きなポテンシャルを有する分子といえる。またポルフィリンが階段状に配列した J 会合体は、会合体中に励起子が非局在化したフランケル励起子を形成することから 3 次の非線形光学応答を有することが予測できる。しかし、ポルフィリンの J 会合体に関する報告の大部分は、アニオン性の置換基を有する水溶性のポルフィリンがほとんどである。このように J 会合体の形成条件が限られていることは、材料検討を妨げる要因の一つになっていると言える。そこで、水素結合からなるポルフィリンポリマーの積層化といった新たな方法による会合体構築を行った。このとき dendrimer の立体反発によりポルフィリン面のずれた積層化を誘導するとともに、多様な溶媒への可溶化が可能であるため非常に汎用性の高い会合体形成法を提案できると考える。今回、形成したポルフィリン J 会合体に対して初めて 3 次の非線形光学特性の評価を行うことにより、新たな非線形材料としての可能性を提示した。

水素結合部位としてポルフィリン環に導入したカルボキシル基が溶液中で二量化することにより水素結合型ポリマーの形成が期待できる。この一次元ポリマーが積層化する際に上下のポルフィリン側鎖の dendrimer によって J 会合体を形成すると考えた。

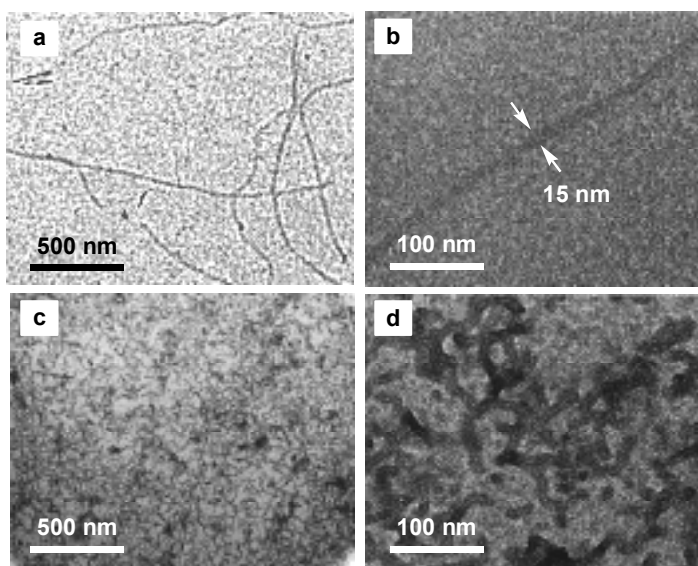


Figure 1. TEM 像: a and b =  $1_{\text{acid}}/\text{C}_{60}$ , c and d =  $1_{\text{acid}}$

**【実験・結果】**ベンゼン溶液( $1_{G4}$ ,  $1_{G3}$ ,  $1_{G2}$ ,  $1'_{G3}$ ,  $1_{C18}$  = 20  $\mu$ M)を 10  $^{\circ}$ C にて1時間静置した後、UV-vis スペクトル測定を行った。 $1_{G3}$  は、モノマーの最大吸収波長の長波長側にJ会合体特有の吸収が現れた(**Figure**

**2**)。一方で  $1_{C18}$  は、モノマーより短波長側に H 会合体に相当する吸収が現れた。このことは、強い  $\pi-\pi$  相互作用によりポルフィリンが重なり合ったH会合体が優先的に形成したためと考えられる。 $1_{G4}$  と  $1'_{G3}$  は、モノマーの吸収のみを示した。

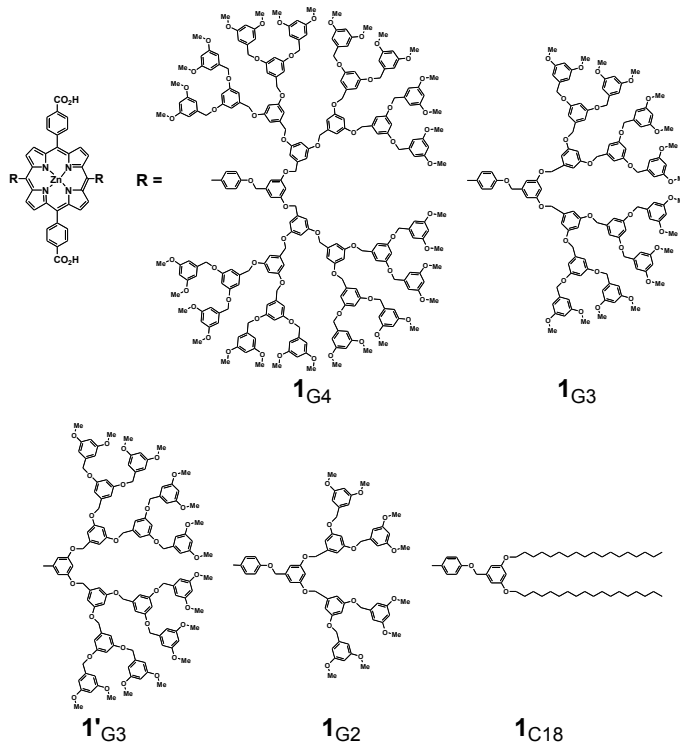
$1_{G4}$  は、大きなデンドリマーにより分子間の相互作用が抑制されたためと考えられる。 $1'_{G3}$  は、 $1_{G3}$  と同じデンドリマーを有するが、ポルフィリンのメソ位に直接導入されているため、より強くポルフィリンを包み込むことでポルフィリン間のスタックが抑えられたためJ会合体を形成できなかったと考えている。

以上、カルボン酸の二量化により一次元的につながった水素結合ポリマーを形成させた。このときデンドリマーのかさ高さや導入位置により水素結合からなるポルフィリンポリマーのスタックする様式を変えることを見いだした。特に  $1_{G3}$  は、興味深い光学特性を有するJ会合体を選択的に形成できることを見いだした。

#### 4. 全置換ポルフィリンをリンカーとした環状ポルフィリンアレイの選択的構築:

ポルフィリン環のピロール  $\beta$  およびメソ位に置換基を有する全置換ポルフィリンは、中心の窒素原子に高い塩基性を有し、2分子のカルボン酸を上下に配位することが知られている。さらに、この結合は、光刺激によって可逆的に解離することが確かめられている。本研究では、カルボン酸を導入したポルフィリンと全置換ポルフィリンとの相補的な結合による構造構築を行った。この際、いったん形成した集積体は光刺激により可逆的に解離させることが可能であると期待される。

まず、全置換ポルフィリンとしてメソ位の置換基の異なる **1-a**、**1-b**、**1-c** を合成した。一方カルボン酸を有するポルフィリン **2** には、かさ高いデンドリマーを導入した。ポルフィリンの剛



直な分子骨格から、2つのカルボン酸側鎖が $90^\circ$ の角度をなすポルフィリンを使うことで閉じた環構造になることを期待した。

**【実験・結果】**ジクロロエタン溶液中、**1** ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) に **2** を滴定した際の **1** の最大吸収波長 (474 nm) の変化から、いずれの場合も両者が1:1の組成比で相互作用していることを確かめた。また、**1** と **2** はゲル濾過で単離可能であることがわかった。**1** と **2** の混合比を変えても、単離される集積体中の両者の組成比は常に1:1であった。VPOによりこの集積体の数平均分子量を調べたところ、**1-a/2**、**1-b/2**、**1-c/2**、それぞれ11000、18000、21000という値が得られた。これらは、[2+2](calcd. 11272)、[3+3](calcd. 17589)、[4+4](calcd. 24344)の集積体に相当する。一方、分析超遠心を使った検討により、それ以外の組成比の構造を含まないことを確認した。また、いずれの場合も一様な粒状構造を示すAFM像を観察できた。

以上、全置換ポルフィリン **1** とポルフィリンジカルボン酸 **2** からなる水素結合によるディスプレイ型環状集積体を形成することを明らかにした。この際、**1** の置換基のかさ高さの違いによって、リングサイズが変化するというところを見いだした。

本研究では、水素結合をつかっただけのポルフィリンのナノ構造の構築を行ってきた。いずれの場合も基本骨格にカルボン酸を有するポルフィリンでありながら、分子設計を変えるだけで全く異なる構造体を形成させることに成功した。今後、これら構造体の持つ特異的な機能発現に大きな期待がもてる。