

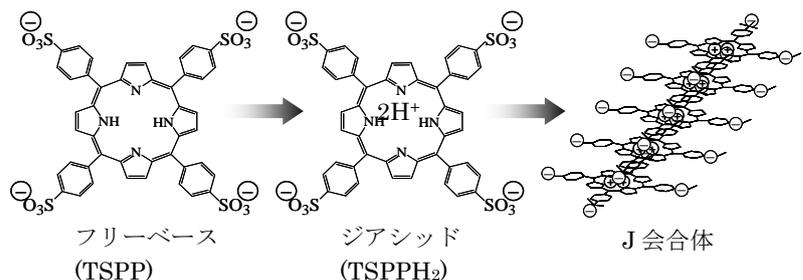
論文の内容の要旨

論文題目 Self-Organization and Functions of Water-Soluble Porphyrin J-Aggregates

(水溶性ポルフィリン J 会合体の自己組織化と機能)

氏 名 新井永範

色素分子が遷移双極子モーメントを head-to-tail 方向に揃えて自己組織化した分子集合体である J 会合体は、励起状態が複数の分子に非局在化することからモノマーよりも長波長シフトした先鋭な吸収ピークを持つなど、様々な特徴的の光物性を示す。この J 会合体は、工業的には写真の分光増感剤や CD-R などの記録材料として応用されている。また、光合成生物のひとつである緑色細菌のクロロゾームでは、クロロフィルの J 会合体が高効率な光捕集と励起エネルギー輸送を担っていることが知られている。しかしながら、クロロフィル類似分子の J 会合体の研究は、光合成との関連から重要であるが、古くから研究されているシアニン色素の J 会合体に比べるとまだ研究の歴史が浅く、最近になって研究が行われ始めたばかりである。クロロフィル類似分子であるポルフィリンの J 会合体は、水溶性ポルフィリンの *meso*-テトラキス(4-スルフォフェニル)ポルフィリン(TSPP)の J 会合体が最初に報告されている。この TSPP は酸性水溶液中でプロトンが 2 つ付加しジアシッド(TSPPH₂、以下他のポルフィリンのジアシッドも同様に表記する)となると側鎖のスルホン酸基とポルフィリン環のジカチオンとの静電的相互作用により容易に J 会合体を形成する(スキーム 1)。一方、非水溶性ポルフィリンでは置換基を変えた J 会合体の自己組織化の系統的な研究や物性の制御が可能となったが、水溶性ポルフィリンにおいては J 会合体を形成するものはまだ限られている。そこで本研究では、新たな水溶性ポルフィリンを合成し、従来の TSPPH₂ J 会合体と比較をしつつ、水溶性ポルフィリンの水溶液中及び薄膜形成における自己組織化挙動について系統的な検討を行った。また、ポルフィリン J 会合体の機能化の観点から、電気化学的手法、光化学的手法により TSPPH₂ J 会合体のラジカルの生成について検討を行った。



スキーム 1 *meso*-テトラキス(スルフォフェニル)ポルフィリン(TSPP)の J 会合体形成

第一章では本研究の背景と目的についてまとめた。

第二章では TSPPH₂J 会合体の自己組織化の制御について報告した。これまで、水溶液中における TSPPH₂J 会合体形成挙動に関して多くの研究がなされているが、本研究における詳細な検討により、J 会合体分散液の調整法によって最終的に形成される J 会合体の物性を制御できることを新たに見出した。また、J 会合体水溶液への超音波照射の影響を検討した結果、高濃度条件で形成される J 会合体溶液の吸光度が超音波照射により大きく上昇することを見出した。この吸光度変化は、凝集していた J 会合体が分散することにより有効な吸収断面積が回復したことによる。また、J 会合体の硫酸含有フィルムを基板に形成し、その湿度や温度の影響を検討した結果、水の吸着、脱着により構造相転移することを見出した。

第三章では *meso*-テトラキス (スルフォチエニル) ポルフィリン異性体の合成と自己組織化について報告した。TSPPH₂J 会合体より分子間の相互作用が強くより長波長域に吸収帯を持つ新規な J 会合体の形成が期待できるものとして、メソ位にスルフォチエニル基を導入した *meso*-テトラキス (スルフォチエニル) ポルフィリン (TStHP) の合成を行った。TThP のスルホン化反応によって、チエニル基の 5 位と 4 位にスルホン酸基が置換した TStHP 異性体が生成することを明らかにし、これらの異性体生成比率が反応温度に強く依存することを見出した。また、これらの異性体を系統的に分離することに成功した。ここで得られた TStHP の各異性体について、酸性水溶液中における J 会合体形成について検討した。すべて 5 位置換の誘導体では TSPPH₂ と類似した J 会合体形成挙動を示し、同程度の低濃度で容易に J 会合体を形成することが分かった。また、この J 会合体の吸収帯は TSPPH₂J 会合体のものに比べてかなり長波長領域に存在しており、メソ位置換基を変えることでポルフィリン J 会合体の物性を大きく制御できることを明らかにした。他の異性体においては、4 スルフォチエニル基が増加するにつれて J 会合体形成に必要な濃度が増加する傾向にあり、カウンタイオンに強く依存した自己組織化挙動を示すことを明らかにした。さらに、一部の誘導体ではポルフィリン濃度や HCl 濃度に依存した異常な J 会合体形成挙動を示し、レーザー照射により構造相転移を起こすことを見出した。

第四章では TStPH₂J 会合体のキャスト条件に依存した自己組織化について報告した。TStPH₂J 会合体のキャスト過程における自己組織化挙動を明らかにするため、様々な条件でキャストフィルムを形成し、それらの形態を TM-AFM を用いて検討を行った。TStPH₂J 会合体のキャストフィルムは各 TStPH₂ 異性体の塩酸水溶液をカバーガラスにキャストして作成した。すべて 5 位置換の誘導体の J 会合体の基本構造はロッド状であり TSPPH₂ のものと類似していることが分かったが、すべて 4 位置換の誘導体の J 会合体はキャスト溶液の HCl 濃度に依存し、ロッドの集合体からネットワーク化したファイバーへと形態が劇的に変化することを明らかにした。さらに、すべて 5 位置換の誘導体のキャスト溶液の条件を制御し形成される J 会合体のロッドを短くすると、マクロなレベルにおける散逸構造の特徴を示すようになることを明らかにした。一方、各異性体の硝酸水溶液から形成する J 会合体フィルムの形態について検討したところ、すべて 4 位置換の誘導体のは塩酸水溶液の場合とは大きく異なりマクロなレベルで非常にフラットなフィルムが観測された。また、硝酸水溶液で会合体形成が有利となる条件では H 会合体のフィルムが形成されて粒子状の構造からなる形態的特徴を示し、J と H 会合体が混在するフィルムでは相分離構造が形成されることを明らかにした。

第五章ではポルフィリン J 会合体の機能化について報告した。ポルフィリン J 会合体の導電性を増加させることや基礎的な電子物性を明らかにすることを目的とし、TSPPH₂J 会合体フィルムの電気化学測定を行った。具体的には、TSPPH₂J 会合体フィルムの電解酸化還元反応を分光電気化学法により検討した。TSPPH₂J 会合体フィルムのサイクリックボルタグラム (CV) を測定した結果、第一還元反応は -400 mV 付近に半波電位を持つ反応であることがわかった。分光電気化学測定により J 会合体の吸光度の電位変化から求まる酸化還元電位は CV の結果と一致することから、TSPPH₂J 会合体ラジカルは 900 nm 付近に吸収ピークを持ち、安定であることが明らかとなった。J 会合体を用いた機能性材料としてのさらなる可能性を検討していく上で、光で J 会合体ラジカルの発生を制御できることは重要である。そこで、TSPPH₂J 会合体と EDTA やアスコルビン酸などの犠牲還元剤との光誘起電子移動反応による J 会合体ラジカルの光化学的生成について検討した。まず、還元剤を含む TSPPH₂J 会合体フィルムを作成し固相における光誘起電子移動反応を調べたところ、電解による吸収変化と同様の変化が観測され、還元剤と J 会合体の光誘起電子移動反応により効率よく J 会合体ラジカルが生成することがわかった。水溶液中において J 会合体の蛍光消光の Stern-Volmer プロットによる解析から、還元剤

はJ会合体に吸着していることを明らかにした。このようにJ会合体と還元剤が会合することは、固相で効率の良い光誘起電子移動反応が起きたことを支持する。また、水溶液中における安定なJ会合体ラジカルは、J会合体の吸収帯への光照射ではほとんど生成しなかったのに対し、モノマーの吸収帯に対応する波長に光を照射すると極めて効率よく生成することを見出した。この現象について詳しく検討した結果、モノマーと還元剤の光誘起電子移動により生じたモノマーラジカルからJ会合体へのラジカル移動が起こっていることを明らかにした。

第六章では以上の研究結果を総括した。新たな水溶性ポルフィリンとして TSThP 異性体を系統的に合成し、その自己組織化により置換基を変えた J 会合体の構造と物性の制御を示しただけでなく、水溶液中や薄膜形成過程において自己組織化の制御につながる要因を見いだした。また、これまで研究の蓄積の多い TSPP の J 会合体においても、これまで知られていなかった新たな自己組織化現象を見いだした。これらの結果は、ポルフィリン J 会合体の自己組織化に関して新しい知見を与えるだけでなく、光機能薄膜や刺激応答材料への展開も期待される。さらに、TSPPH₂J 会合体の機能化に関して、これまで研究が大変困難であったポルフィリン J 会合体の電気化学過程を初めて明らかにし、光化学的手法による安定なポルフィリン J 会合体ラジカルの生成にも初めて成功した。これらの結果は、ポルフィリン J 会合体ラジカルの基礎的な研究として重要な結果である。