

Synthesis and Properties of Novel Cyclic Porphyrin Dimers Linked by Phenothiazines and Anthracenes and Their Inclusion of Fullerenes

坂口, 健一

<https://hdl.handle.net/2324/1441028>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏名：坂口 健一

論文名：Synthesis and Properties of Novel Cyclic Porphyrin Dimers Linked by Phenothiazines and Anthracenes and Their Inclusion of Fullerenes (フェノチアジン及びアントラセンを架橋基とする新規環状ポルフィリン二量体の合成とフラーレンの包接)

論文審査の結果の要旨

申請者は、一般的にドナーとして知られるポルフィリンの環状分子に自己集合可能な置換基を導入し、ポルフィリンナノチューブを形成させ、ナノチューブの内部空間に C_{60} などのフラーレン類を包接・配列させることで、フラーレンの直線的配列を含むドナー・アクセプター (ポルフィリン・フラーレン) 複合体の高秩序集積構造を創出できると考えた。申請者は、Figure 1 に示される、自己集合性置換基であるピリジル基を導入し、フェノチアジンおよびアントラセンで架橋された環状ポルフィリン二量体 (Cyclic Porphyrin Dimer) のフリーベース体 (H_4 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₆), H_4 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₃) とニッケル錯体 (Ni_2 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₆), Ni_2 -Ant-CPD_{py}-(OC₆)) を合成し、 C_{60} や C_{70} などのフラーレンを包接する挙動を調べた。さらに、フリーベース体 (H_4 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₃) と C_{60} の包接錯体の分子構造および集積構造を X 線結晶構造解析によって明らかにした。

H_4 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₆) の C_{60} 会合定数は $3.9 \times 10^6 M^{-1}$ 、 C_{70} 会合定数は $5.4 \times 10^7 M^{-1}$ であった。この C_{60} 会合定数は、申請者のグループで以前に合成したブタジインで架橋した環状ポルフィリン二量体に比べて、約 50 倍向上しており、フリーベースポルフィリンからなるホスト分子としては、世界最高の値であった。この結果は、フェノチアジンを架橋基とする環状二量体の分子設計が非常に優れていることを意味している。また、この C_{70}

会合定数も、ブタジインで架橋した環状ポルフィリン二量体に比べて、約 500 倍向上している。また、 Ni_2 -Ptz(Me)-CPD_{py}-(OC₆) の C_{60} 会合定数は $1.2 \times 10^6 M^{-1}$ 、 C_{70} 会合定数は $10^7 M^{-1}$ 以上であった。同様に、 Ni_2 -Ant-CPD_{py}-(OC₆) の C_{60} 会合定数は $2.6 \times 10^6 M^{-1}$ 、 C_{70} 会合定数は $10^7 M^{-1}$ 以上であった。これら 3 種類の二量体の C_{60} 、 C_{70} 会合定数は、比較対象を金属ポルフィリンからなるホスト分子に拡張しても、非常に高い値として位置づけられる。

溶液中の包接錯体の構造は、 ^{13}C -NMR を用いて調べられた。これらの環状二量体と C_{60} の包接錯体の場合、1 本のシグナルが観測され、包接されていない C_{60} のシグナルと比較して、高磁場シフトしていた。この高磁場シフトは、ポルフィリンの環電流の効果であり、溶液中で C_{60} が二量体のキャビティ内部に存在していることを示している。さらに、環状二量体と C_{70} の包接錯体の ^{13}C -NMR スペクトルでは、5 本のシグナルが観測され、包接されていない C_{70} のシグナルと比較して、高磁場シフトが確認された。 C_{70} がポルフィリンと π - π 相互作用する際は、 C_{70} の極付近の炭素がポルフィ

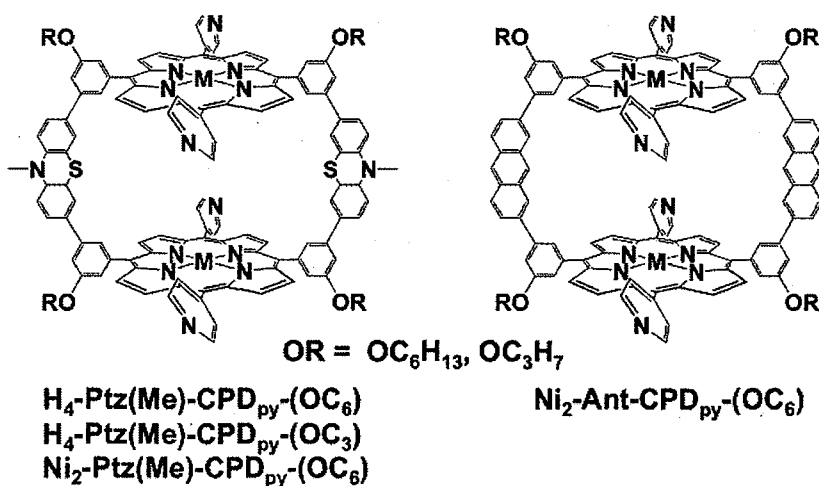


Figure 1. 新規環状ポルフィリン二量体

リンに隣接する end-on 配向と赤道付近の炭素が隣接する side-on 配向の二種類があるが、どちらの配向であるかは、 ^{13}C -NMR スペクトルの高磁場シフト値によって明らかにできる。本研究の3種類の環状二量体 ($\text{H}_4\text{-Ptz(Me)-CPD}_{\text{py}}(\text{OC}_6)$ 、 $\text{Ni}_2\text{-Ptz(Me)-CPD}_{\text{py}}(\text{OC}_6)$ 、 $\text{Ni}_2\text{-Ant-CPD}_{\text{py}}(\text{OC}_6)$) と C_{70} の包接錯体では、赤道付近の炭素の高磁場シフト値が極付近の炭素のシフト値より大きいことから、 C_{70} の配向は side-on 型が優勢であると結論された。

$\text{H}_4\text{-Ptz(Me)-CPD}_{\text{py}}(\text{OC}_3)$ と C_{60} の包接錯体の単結晶がクロロホルム-クロロベンゼン溶液から得られ、X 線結晶構造解析により、詳細な分子構造と集積構造が調べられた。包接された C_{60} は、ポルフィリン中心部の真上に存在し、フラーレン炭素とポルフィリン中心との最近接距離は、 2.830 \AA であり、二つの π 電子系の間には強い π - π 相互作用があることが確認された。二つのポルフィリンは、平行配置になっており、中心間距離は 12.454 \AA で、最適値 (約 12.5 \AA) にきわめて近い距離であった。これらの構造的特徴が、溶液中での非常に高い親和性の要因であると考えられる。さらに、非常に興味深いことに、この包接錯体は、結晶中で、ポルフィリン同士の自己集合によりナノチューブ構造を形成し、 C_{60} はチューブの内部空間で一次的に配列していた。ポルフィリンの自己集合の要因は、通常は水素結合に関与しないポルフィリン β 位の C-H 基とピリジル窒素原子との水素結合と隣接するピリジル基間の π - π スタッキングであった。このように環状ポルフィリン二量体の構造を精密に分子設計して、合成することにより、二つの優れた機能発現に成功した。第一はフラーレン C_{60} や C_{70} に対する非常に高い親和性、第二は自己集合性ポルフィリンナノチューブおよび C_{60} の一次元配列の形成である。

上記の結果は、構造有機化学、超分子化学の分野において、価値ある業績と認められる。よって、本研究者は、博士 (理学) の学位を受ける資格があるものと認める。