

Study on Synthesis and Properties of N-Confused Metalloporphyrin Analogs with Near-Infrared Absorption Capability

山角, 和久

<https://hdl.handle.net/2324/4474888>

出版情報：九州大学，2020，博士（工学），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 : 山角 和久

論 文 名 : Study on Synthesis and Properties of N-Confused Metalloporphyrin Analogs with Near-Infrared Absorption Capability (近赤外光吸収能を有する N-混乱金属ポルフィリン類縁体の合成および物性に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

近赤外光はその高い生体透過性から、近年、生体イメージングや光線力学療法等の医用応用が期待されている。特に最近、生体深部でのイメージングを指向して、超音波を利用する光音響イメージング技術に注目が集まっており、近赤外光の中でも特に生体透過性に優れた、第二近赤外領域で強い吸収を示す機能性色素の開発が求められている。

現在、様々な分野で利用されている代表的な機能性色素の一つに、ポルフィリン化合物を挙げることができる。ポルフィリンは特徴的な吸収帯を可視域に有し、種々の構造修飾によりその光学特性の変調が可能である。吸収帯を長波長化し近赤外色素とするための構造修飾手法としては、ポルフィリン環外部に種々の π 電子系を連結させる「 π 拡張」や環サイズを増大させる「環拡張」が知られている。その他にも、酸化や還元によって開殻電子構造を生成することで吸収帯が長波長シフトした例も多数報告されている。また、N-混乱部位を環骨格に導入したポルフィリン類縁体では、通常のポルフィリン化合物とは異なる配位環境に加え、特異な構造修飾が可能となる。以上の背景の下、本学位論文においては各種ポルフィリン類縁体に N-混乱部位を導入することにより形成される特異な配位場を利用した金属錯体を合成し、その基本物性について検討を行った。

第一章では、これまでのポルフィリン類縁体化学を紹介しながら研究背景を概説した。

第二章では、環内部に NNNO からなる平面四配位様の配位場を形成し、多様な金属イオンと二核金属錯体を形成することが可能な、環縮小二重 N-混乱ジオキソヘキサフィリン(**N₂CO₂HC**)に、銅(II)イオンを導入した **N₂CO₂HC** 銅二核錯体(**N₂CO₂HC-Cu₂**)を合成し、光学特性、磁気特性の検討を行った。X 線光電子分光法により、**N₂CO₂HC-Cu₂** の銅イオンが二価の状態で存在していること、また、磁化率測定及び電子スピン共鳴(EPR)測定から、パラジウム錯体 **N₂CO₂HC-Pd₂** と同じくその配

位子が π ラジカル種として振舞うことを明らかにした。一方、吸収スペクトルは、類似の構造を有する閉殻電子構造の化学種と比べ、吸収帯はレッドシフトしていたが、 $\text{N}_2\text{CO}_2\text{HC-Pd}_2$ と比べると近赤外領域の吸収強度は低下していた。その原因として、見かけの最長波長吸収帯に d-d 遷移が寄与することでその強度が低下することが量子化学計算から示唆された。また、 $\text{N}_2\text{CO}_2\text{HC-Cu}_2$ は酸化還元により、近赤外領域における吸収特性を大きく変化させることが可能であった。

第三章ではメゾ位にピロリル置換基を導入した N-混乱ポルフィリン誘導体(**pyNCP**)及びその金属錯体を合成し、光学特性について検討を行った。単結晶構造解析からメゾ位のピロールが NCP と共平面構造をとり、環外部にも配位に適したジピリン様の構造を有することを明らかにした。**pyNCP** の最低エネルギーの吸収帯はメゾフェニル体と比べてレッドシフトしており、この狭小な HOMO-LUMO ギャップは電気化学測定によっても確認された。続いて銀錯化及びニッケル錯化により、環内部で錯体を形成した銀錯体(**pyNCPAg**)及びニッケル錯体(**pyNCPNi**) が得られた。**pyNCPAg** については **PFNCPAg** と比べてブルーシフトしていた一方で **pyNCPNi** はピロールと NCP が共平面とならないことから **PFNCPNi** 錯体と同様の吸収を示した。**pyNCPAg** の NCP 環外部のジピリン部位を用いてホウ素錯化を行ったところ、その吸収が著しくレッドシフトし、また吸収強度の増大が観察された。さらに、**pyNCP** のニッケル錯化に伴ってジピリン部位で二量化を起こし、結合様式の異なる二種類の異性体(**s-pyNCP₂Ni** 及び **as-pyNCP₂Ni**)が得られた。いずれにおいても単量体と比べてその吸収帯がレッドシフトしていたが、特に NCP のメゾ位のピロール同士で結合を形成した **s-pyNCP₂Ni** で $\lambda_{\text{max}} = 1262 \text{ nm}$ にも及ぶ著しいレッドシフトが観察された。また、電気化学測定から HOMO の著しい上昇がその光学特性に影響を及ぼしていることが明らかとなった。最後にこれらの二量体を用いて光音響測定を行ったところ、光音響波の生成が確認され、光音響イメージングへの応用の可能性が示された。

第四章では結論と展望について述べた。

上記のように、本論文では、N-混乱部位を導入した開殻電子構造を有する環拡張ポルフィリンと π 拡張ポルフィリン、及びその金属錯体を合成し、光学・磁気特性を始めとする基本物性を明らかにした。今回得られた NCP 二量体にさらなる構造修飾を加えることで、さらなる近赤外吸収を示す機能性材料としての展開が期待される。

〔作成要領〕

1. 用紙はA4判上質紙を使用すること。
2. 原則として、文字サイズ10.5ポイントとする。
3. 左右2センチ，上下2.5センチ程度をあげ，ページ数は記入しないこと。
4. 要旨は2,000字程度にまとめること。
(英文の場合は，2ページ以内にまとめること。)
5. 図表・図式等は随意に使用のこと。
6. ワードプロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」
の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。