九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

ポルフィセンの発光特性と分子内水素結合に関する研究

古賀，大貴

https://hdl.handle.net/2324/4475081

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　：　古賀　大貴

論 文 名　：　ポルフィセンの発光特性と分子内水素結合に関する研究

論　文　の　要　約

ポルフィリンは光合成における光捕集や血液中における酸素運搬など、生命活動の活性中心として働く天然色素である。20 世紀前半には既に盛んに人工的に合成され、有機化学の研究対象とされてきた。例えば p 型有機半導体、人工触媒、化学センサー、光増感剤など、様々な研究に応用されてきた。ポルフィセン(**Po**)は、1986 年に初めて人工的に合成されたポルフィリンの構造異性体の 1 つである。ポルフィセンは可視光の吸収強度が大きいことや強い赤色蛍光発光を示すこと、高い電子受容性を有することなどが特徴的である。

本研究では、*meso*位修飾ポルフィセンの簡便合成と新規機能化を指向した。中でも *meso*アルキルポルフィセンが示す特異な発光消光が *meso* 位アルキル基間の立体反発に起因していると考え、*meso*位の立体効果をアルキル基修飾で制御することを着想した(図 1a)。

第 2 章では、これまで未開拓であった *meso*アルキルポルフィセンの簡便合成法を確立した。ジピロエテン化合物を前駆体とし、超原子価ヨウ素 PIFA による酸化的ピロール直結反応を鍵として用いた世界初の *meso*テトラアルキルポルフィセンの短段階簡便合成を達成した(図 1b)。本手法は *meso*アルキルポルフィセンの初めての簡便合成法である。

第 3 章では、第 2 章の成果を応用することで初めて合成が可能になる *meso*ジシクロアルキルポルフィセン(**Cy5Po**、**Cy6Po**)の合成を報告した(図 1b)。**Cy6Po** は溶液状態での蛍光を示さなかったが、**Cy5Po** は量子収率 30%の赤色強蛍光を示した。^{1}H NMR スペクトルのケミカルシフト、及び単結晶 X 線構造解析から、*meso* 位シクロアルキル基のサイズに起因してポルフィセン骨格が歪み、分子内 NH–N 水素結合の強さが変化したことを確認した。一方で DFT 計算では電子状態に差異が見られなかったことから、*meso*ジシクロアルキルポルフィセンの蛍光 ON・OFF は電子的な効果ではなく、*meso*位の立体効果に起因した現象である。

第 4 章では、*meso*アルキルポルフィセンの置換基の立体効果に関する詳細な知見を得るために、非対称 *meso*シクロアルキルポルフィセン(**Cy5HPo**、**Cy5MePo**、**Cy6HPo**、**Cy6MePo**)の系統的合成を行った(図 1b)。非対称ポルフィセンのみを選択的に合成する方法として、合成の各段階で煩雑なクロマトグラフィーを必要としない新しい手法を開拓した。クロロホルム溶液の量子収率と NH プロトンの NMR ケミカルシフトの相関から、分子内 NH–N 水素結合が *meso*位のアルキル基修飾によって変化しており、水素結合が強いほど発光量子収率が小さくなることが溶液中で確認された。固体状態の XPS スペクトルと結晶構造から、*meso*位のアルキル基の影響でポルフィセン骨格が平面性を保ちながら僅かに歪むことで、分子内 NH–N 水素結合の強さが変化していることが確認された。ポルフィセン誘導体をポリスチレンにドープしたフィルムの量子収率と XPS の結果を比較することで、固体状態で水素結合の変化が量子収率に反映されていることが確認された。

以上の結果から、第 4 章では *meso* アルキルポルフィセンの系統的な合成により、ポルフィセン

骨格のピコメートルオーダーの僅かな歪みに起因した分子内 NH–N 水素結合の制御を達成した。これにより、分子内水素結合が強いほどポルフィセンの蛍光発光は弱くなることが明らかとなった(図 1a)。すなわち、ポルフィセンは単分子内のナノ空間における水素結合の差異が発光強度の違いとして「見える」ユニークな場であり、水素結合エンジニアリングという観点から新しいポルフィリノイド材料である。

第５章では、本研究を総括し今後の展望を述べた。

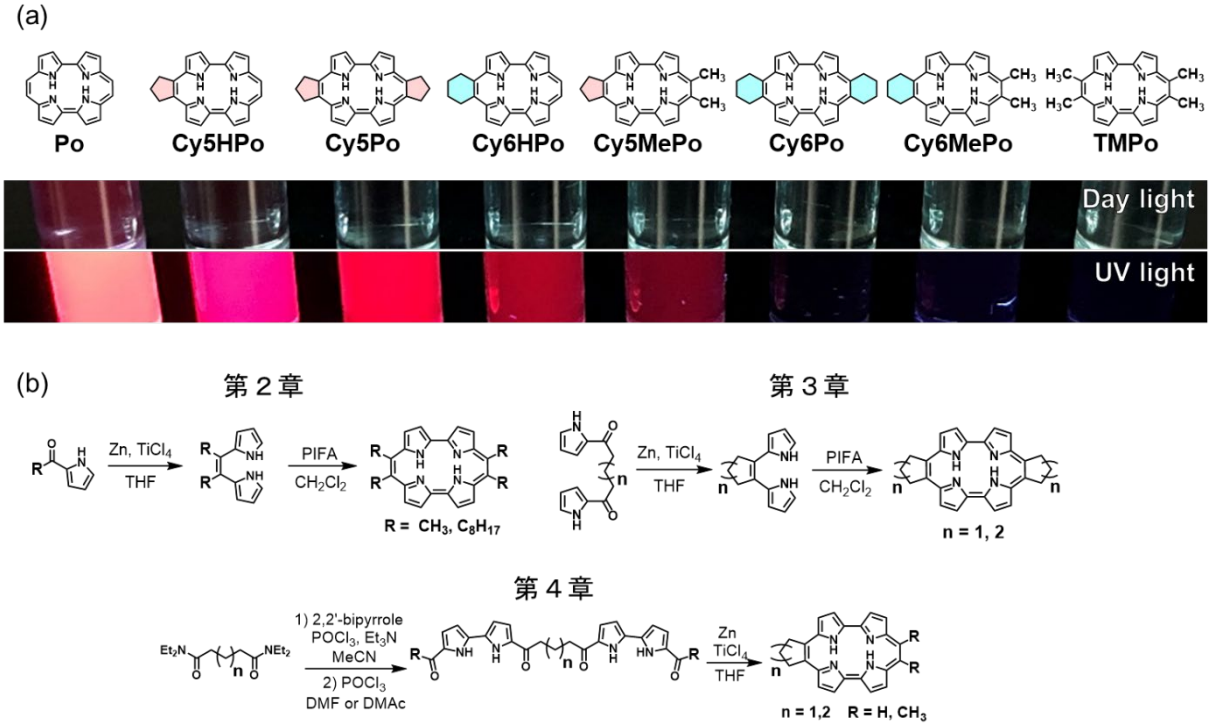

図 1. (a) 本研究で合成したポルフィセン誘導体の分子構造と対応するクロロホルム溶液の写真。
(b) 本研究で達成したポルフィセン誘導体の新規合成法。