

けんぺ ひでと
氏 名 建部 秀斗

学位の種類 博士 (理学)

学位記番号 富生命博甲第91号

学位授与年月日 平成29年3月23日

専攻名 先端ナノ・バイオ科学専攻

学位授与の要件 富山大学学位規則第3条3項該当

学位論文題目 拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の酸応答性の定量的
評価と高機能化を図る分子設計指針に関する研究
(Studies of quantitative evaluation of
proton-responsibility of extended π -electronic
conjugated porphyrin derivatives and molecular
design for enhancement of their sensing and
reversible functionality)

論文審査委員
(主査) 教授 樋口 弘行
教授 阿部 仁
教授 會澤 宣一
教授 篠原 寛明

指導教員 教授 樋口 弘行

学位論文内容要旨

(ふりがな) けんぺ ひでと

氏 名 建 部 秀 斗

Ⓐ・女

本学位論文は、酸応答機能を持つシステム構築を指向して、酸応答によって可逆的に電子物性を制御できる拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の構造物性相関研究を通し、分子設計指針の確立とポルフィリン環の電子状態の可逆的制御の方法論に関する成果をまとめたものである。

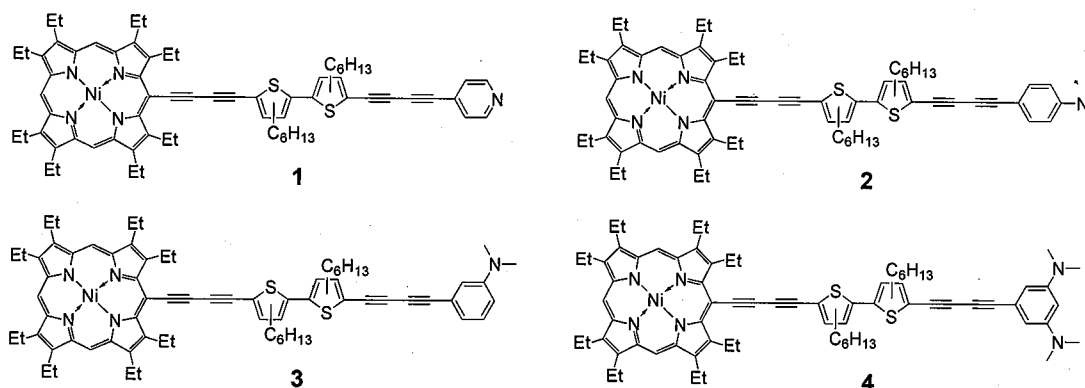
序論では、 18π 電子系という大きな π 共役系を持ち、その物性に大きな関心が持たれているポルフィリンについて概説した後、拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体の最近の研究について、 π 共役系拡張の方法という観点から整理した。一般に、ポルフィリン環 *meso*-位からジアセチレン結合によって他の π 成分と連結する方法が他の位置での連結方法よりも π 共役系の拡張に有利であることが知られている。また、拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体構築に関する方法論やその誘導体の物性については数多く研究されている。その一方で、ポルフィリン環電子状態を可逆的に制御するために必要な構造物性相関に関しては未解明な点が多く存在する。そこで筆者は、トリフルオロ酢酸によって可逆的なスペクトル変化を示す拡張 π 電子系ポルフィリン誘導体であるオクタエチルポルフィリンニッケル錯体- π スペーサー-プロトン受容部位連結体 [OEP(Ni)- π SPC-PAR] に注目し、OEP(Ni)- π SPC-PAR 誘導体の酸応答機能と π SPC や PAR といった構造要素との構造物性相関を解明することで、本系における分子設計指針の確立とポルフィリン環の電子状態の可逆的制御に関する方法論を確立するという研究に着手した。酸応答機能性分子に要求される要件として、

- (1) 鋭敏な酸応答性
- (2) 高濃度酸性条件下でも中和によって元のスペクトルを復元する可逆的安定性
- (3) 酸応答によって引き起こされる大きな色調変化

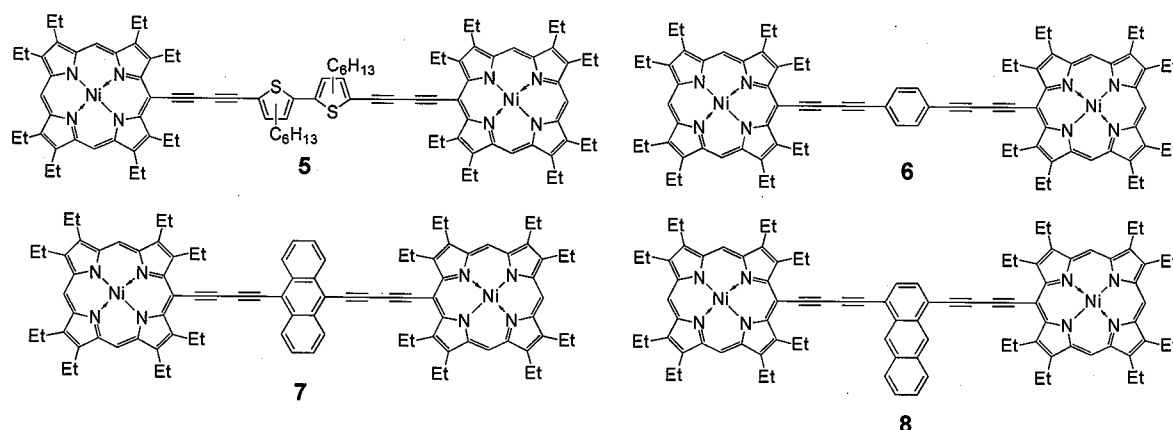
という 3 点を挙げ、これらの機能要件と構造要素との相関を解明して分子設計指針を確立することを本研究の目的とした。

第一章では、PAR 窒素上孤立電子対の電子構造と酸応答性および可逆的安定性の構造物性相関に注目し、分子全体の共役平面性を制御する dihexylbithiophene (DHBTh) を π SPC として有する既知の OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体 1 および 2 から展開した研究について述べた。すなわち、既知の PAR とは異なる電子構造を持つ

誘導体 3 および 4 の酸応答機能について、PAR の電子構造に着目した構造物性相関の観点から既に評価されている誘導体と併せて考察した。その結果、PAR として 1,3-bis(*N,N*-dimethylamino)benzene (BDMAB) を有する誘導体 4 が、OEP(Ni)-DHBTh-PAR 誘導体中、最も優れた酸応答機能を示すことと、プロトン化によって導入された正電荷が PAR 芳香環に非局在化し、拡張 π 共役系に対して電子求引的にふるまうことで可逆的安定性が向上することを明らかにした。

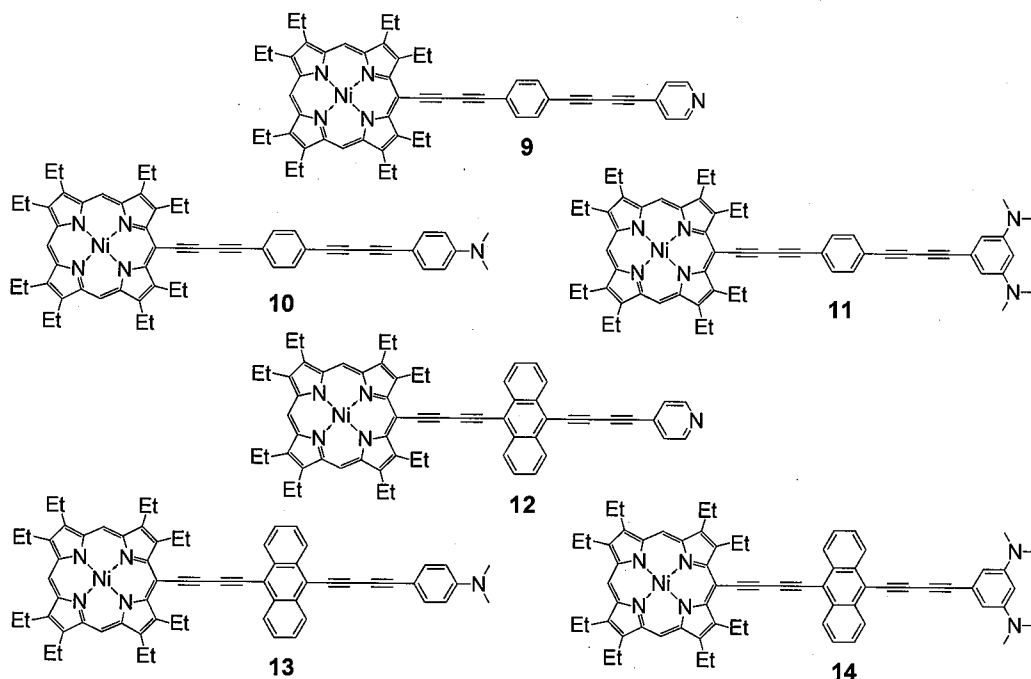


第二章では、OEP(Ni)- π SPC-PAR 誘導体のもうひとつの構造要素である π SPC に注目し、OEP(Ni)- π SPC-OEP(Ni)誘導体をモデルとしてより効率良く π 共役系拡張が可能な π SPC の探索研究の成果について述べた。すなわち、可動性の高い π 電子を有するアントラセン (Anth) を π SPC とする OEP(Ni)-Anth-OEP(Ni)誘導体 7 および 8 について、これらの π 共役系拡張効果について評価し、Anth とジアセチレン架橋以下ポルフィリンを含む拡張 π 共役系との架橋位置の違い、それに伴う Anth の π SPC としての性質の違いという構造要素の観点から、既に評価されている誘導体 5 および 6 と併せて考察した。その結果、最も効率よく π 共役系を拡張できたのは誘導体 7 であることと、 π 共役系拡張を行うためには、拡張 π 電子系を連結したフェニレン環の持つ π 電子の可動性が重要であることを明らかにした。



第三章では、第一章および第二章において得た PAR と π SPC という 2 つの構造要素についての知見を基に、OEP(Ni)- π SPC-PAR 誘導体の酸応答機能と構造要素との相

関を解明し、一層の機能向上を指向して分子設計指針とその方法論の確立を目的とする研究成果について述べた。すなわち、パラフェニレン (*p*-Phen) または Anth を π SPC、電子構造異なる 3 種類の PAR を有する OEP(Ni)-(*p*-Phen)-PAR 誘導体 **9-11** および OEP(Ni)-Anth-PAR 誘導体 **12-14** の酸応答機能と色調変化について、既に評価されている誘導体と併せて構造物性相関の観点から考察した。その結果、可動性の柔軟な π 電子を持つ π SPC である Anth と鋭敏な酸応答性と高い可逆的安定性を持つ PAR である BDMAB を組み込んだ OEP(Ni)-Anth-BDMAB 誘導体 **10** が、本研究において最も優れた酸応答機能を示し、さらには酸応答時に大きな色調変化を伴うことを明らかにするとともに、高い塩基性を持つ PAR と高い π 電子供与能を持つ π SPC を組み込むことで酸応答性と可逆的安定性を向上できることを明らかにした。



総括では、第一章から第三章までの内容で得られた知見についてまとめて述べた。本論文で述べた研究によって、可逆的な酸応答機能を持つ OEP(Ni)- π SPC-PAR 誘導体の構造物性相関研究を通じた分子設計指針の確立と、更にはポルフィリン環電子状態の可逆的制御に関する方法論の確立も達成した。この方法論を以って、プロトンをはじめとする外部刺激に可逆的な応答機能を持つ機能性ポルフィリン誘導体を合目的に創成するための分子設計指針を提供できると期待される。

【博士学位論文審査結果の要旨】

ヘモグロビン（酸素運搬機能）・クロロフィル（光合成増感機能）・クロリン（光線医療機能）など天然自然界に産する代表的な色素（以下、天然系色素と略す）は、安定な生命活動の根源を担っているだけでなく近代文明社会生活を根底で支える電子材料創出にも不可欠の存在である。これら天然系色素に共通する主骨格であるポルフィリン環は、微弱な外部刺激（プロトン、酸素、光、イオンなど）に対して高感度かつ高精度に応答して規則正しく作動し、それぞれの仕事（化学反応や酸素・電子・エネルギー運搬などの作業）を終えた後、再び元の状態に戻ることを通して、各々のポルフィリン誘導体に固有の触媒機能的役割を間断なく合目的に果たしている。その天然自然界の営みや活動機能の作動原理に倣い、各種センサーなど近代文明社会生活に欠くことのできない機能性電子材料の創出研究が活発に行われている。

一方で、天然系色素ポルフィリン誘導体、その中でも優れた機能特性を有する遷移金属錯体は、各種センサーを初めとする電子材料創出研究の中心的な位置付けとなって多用されているが、酸性条件下では脱金属化反応が追隨して徐々に可逆的機能の低下を引き起こし、材料に致命傷を齎す危惧（仮に 0.01% の副反応であっても 100 回繰り返されると約 1% のロス）を常に内包している。実質的な機能低下だけに止まらず、AI（人工知能）や IoT（インターネット通信網）に呼称されるネットワーク社会生活にあっては大惨事に繋がることも想定しておかなくてはならない。安定な可逆系をどれほど保持できるかを確実に保証すること、とりわけ機能性電子材料開発研究には必須の要件となる。

建部君は、基本物性だけが報告されているオクタエチルポルフィリンニッケル（**OEP-Ni**）誘導体（*Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, 5585）に着目し、それが酸性条件においても可逆的に安定に作動できるように、また汎用される各種のスペクトルに高感度で連動できる構造要素を種々の観点から探索し、酸応答能の評価方法を確立するとともに、酸に対する高感度・高精度の分子構造体としてシステム化することに成功した。

はじめに、研究対象となる一連の **OEP-Ni** 誘導体を、酸感知部（Proton Acceptable Part: **PAR**）と酸による刺激を感知した情報を **OEP-Ni** に能率的に制御伝達する成分であるスペーサー（Spacer: **SPC**）をジアセチレン結合で連結したシステム構造に一般化した。このシステムは、最初に **PAR** 部がトリフルオロ酢酸（TFA）のような強酸性プロトンを受容（感知）することが引き金となり、完全に **PAR** 部のプロトン化が完了して（+）の電荷が導入された後に、**OEP-Ni** 部へ過剰プロトンによる直接作用が開始され、やがて徐々に脱金属化反応を誘起するという二段階過程の酸感応機構で進行するように組み立てられている。この二段階過程の酸感応機構に基づくスペクトル変化が観測されることになるが、酸をトリエチルアミンのような塩基で中和することにより元のスペクトルを再現できるだけでなく、特定のスペクトルを可逆的に構築したり、スペクトル観測から環境内での酸濃度を精確に決定できるシステムである。

(**OEP-Ni**) - (**SPC**) - (**PAR**)

次いで、第二段階の **OEP-Ni** 部へプロトンによる直接作用が脱金属化反応を引き起こすと可逆性の低下に繋がるので、如何にして脱金属化反応を抑えるか、可逆性を保

証する範囲を拡げる課題の解決にも取り組んだ。これらシステム中の **SPC** や **PAR** の種々の構造成分の探索及び組み合わせについて、構造有機化学的観点から検討を行い、酸（プロトン）センシング機能として求められる要件である高感度検知能、また安定な可逆性を確保するための構造要素を探索した。

また、本システムにおける **SPC** 成分の探索に当り、酸感知をより大きなスペクトル変化に連動させて視覚化するために、**OEP-Ni** 環の電子構造物性相関を解明した。

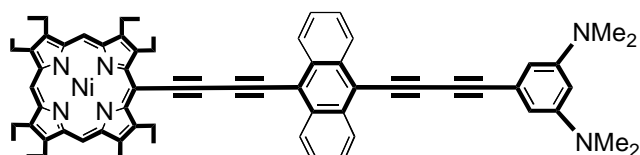
(OEP-Ni) - (SPC) - (OEP-Ni)

を新たに設計して合成し、両端 **OEP-Ni** 環の間に働く π 電子相互作用を効率よく誘起させる構造要件を理論的かつ実験的に実証した。多くの **SPC** 成分について検討し、得た知見を表題システムに適用するという着実な方法論で研究展開を行った。

その結果、本システム (**OEP-Ni**) - (**SPC**) - (**PAR**) における **OEP-Ni** の安定性を保証しながら、プロトンセンシング機能向上のための構造要素について、以下に示す多くの設計指針を導いた。

- 1) **PAR** 成分として、プロトン受容部窒素原子上の孤立電子対が拡張共役系に参入すると酸への感度は低下するが、共役酸としての安定性は向上する。よって、酸への感度低下を相補できる安定型塩基を選択する。
- 2) **PAR** 成分として、できるだけ大きな pK_a 値となる共役酸を導入し、しかも **OEP-Ni** 環内の窒素の塩基性よりも高いほど有効である。
- 3) **PAR** 成分として、その共役種が安定化のために、**OEP-Ni** にまで及ぶ共役系には参入するよりある限られた芳香族環状共役系環内で安定化するものを選択する。
- 4) **SPC** 成分として、**OEP-Ni** や **PAR** の両成分との π 電子共役が可能であり、それ自身が骨格及び共役平面性の高い構造であること。
- 5) **SPC** 成分として、 π 電子系芳香環であることが望ましい。
- 6) **SPC** 成分として、できるだけ π 電子可動性の高い芳香環である成分を選択する。
- 7) **SPC** 成分として、位置異性体が存在する場合、分子全体の π 電子拡張共役系に参入する部位の共鳴エネルギーがなるべく小さくなるように設計する。
- 8) 可能な限り、大きな塩基性の **PAR** 成分と π 電子可動性の高い **SPC** 成分との組み合わせを選択する。
- 9) 全ての構造要件の保証のためには、分子システム全体の共役平面性が高い構造体を構築することが望ましい。
- 10) 全ての構造要件の保証のためには、分子システム全体における π 電子共役の拡張系が必ずしも有利とは限らない。

これらの構造指針に基づき設計合成されて来た (**OEP-Ni**) - (**SPC**) - (**PAR**) 誘導体の中で、現在のところ、**TFA** に対する高感度で最も顕著なスペクトル変化を発現し、かつ最も安定な可逆系分子として、下記の構造体を導き出した。



(OEP-Ni)-(Anthracene)-Bis(dimethylamino)benzene

本研究推進手法は、これをプロトコルモデルとして一層の機能向上の研究に資するとともに、単にポルフィリン環に限らず、ベンゾポルフィリン環やフタロシアニン環への適用も可能であり、天然系色素の特性を活かし一層の高効率電子材料の創出を通して社会貢献するだけでなく、新規かつ新奇な構造物性や電子物性の発見にも繋がる点が期待できる点で、実用的にも学術的にも波及効果の高い成果である。既に、これらの成果は国内外の学会や学術雑誌に公表しており、高い評価を受けている。

以上のことから、本審査委員会は、提出論文が博士（理学）の学位を受けるに値すると判断した。