

氏 名 菊澤 良弘

学位（専攻分野） 博士（理学）

学 位 記 番 号 総研大甲第 797 号

学位授与の日付 平成16年9月30日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学 位 論 文 題 目 内部に機能性官能基が導入可能な dendrimer を用いた、  
多段階光酸化還元分子構築に関する研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教授 横山 利彦  
教授 田中 晃二  
助教授 櫻井 英博  
教授 大須賀 篤弘（京都大学）

## 論文内容の要旨

生体をモデルとして人工光合成を実現するには、次の3つの過程が必要である。(1) 光励起された電子を伝達する、(2) 正負の電荷を安定に蓄積する、(3) 蓄積された電荷を用いて酸化還元反応を駆動する、という3つの過程に大きく分けることができる。(1)については研究が進んでいるが、(2)(3)に関しては現在も模索状態である。本研究は上記(2)を分子レベルで達成することを目指して、多段階光酸化還元分子の開発を行った。1電子過程である光励起電子移動(2)と、多電子過程である化学結合の変化(3)を合理的に結び付けるには、複数の電荷を溜めることのできる、“電子プール”の存在が必要となる。この電子プールの骨格として dendrimer を利用した。本論文では、複数の官能基が内部に導入可能な骨格分子としての dendron の合成法の確立(第1部)と、官能基導入の合成法、更に合成した分子の基本的な光化学・電気化学(第2部、第3部)を明らかにしている。

第1部では内部に複数の官能基が導入可能な dendron の合成について論じる。新規 dendron 骨格として、Frechet 型 dendrimer の分岐単位間に、メチルエステル基を有する spacer 単位を導入することとした。このメチルエステル基を用いて、骨格形成後に機能性官能基が導入できる。spacer 単位は、dendron 内部に立体的な余裕を持たせ、骨格形成反応や機能性官能基導入反応を容易にする。また dendron の末端にはオクチル基を導入し、有機溶媒に対する溶解度の向上を図った。この分子設計に従い、第1世代～第3世代の dendron をコンバージェント法で合成した。更に、第3世代 dendron の14のメチルエステル基をアルカリ加水分解で、全てカルボン酸に変換した。骨格形成、官能基変換のいずれの反応も、従来の Frechet 型 dendrimer の反応と比較し、はるかに容易に進行することが確認できた。第3世代 dendron のクロロホルム中の分子構造を分子動力学法で予測したところ、最も内側(=第1世代)のエステル基近傍にも溶媒分子が自由に接近可能なことが示された。また第3世代 dendron のカルボン酸ナトリウム塩体を用い、THF/水混合溶媒中の凝集状態を調べたところ、高極性の領域でミセルとして安定化することが確認できた。このことは内側に位置するカルボキシル基が外側の溶媒と相互作用できることを意味しており、この dendron 骨格が柔軟であることを示唆している。

第2部では第1部で合成した dendron に、ポルフィリンと複数のフェロセニル基を導入した化合物の合成と物性について論じる。第3世代 dendron のメチルエステル基を官能基変換してフェロセニル基を導入すると、最大14の正電荷を保持することが可能となる。更に核部位にポルフィリンを導入し、光によって得られたエネルギーでフェロセニル基を酸化し、複数の正電荷を貯蔵することを期待した。dendron の骨格合成は、第1部と同様コンバージェント法によったが、今回は、2つの spacer 単位と1つの分岐単位をあらかじめ結合させておくことにより、工程数を半減させることができた。各世代の dendron の核部位とポルフィリンを結合させた後、全ての spacer 単位にフェロセニル基を導入した。CVの測定から、第3世代フェロセニル dendrimer-ポルフィリン結合化合物では、14のフェロセニル基が一度に酸化されることが示された。定常状態の蛍光発光スペクトルでは、dendrimer の世代が大きくなるに従って、ポルフィリンの発光が減少

し、デンドリマーの世代が大きくなるとフェロセニル基の数が増加するのに応じて消光が強くなることを確認できた。

第3部では、第2部のフェロセニル基の代わりにキノン誘導体を導入した化合物の合成と物性について論じる。キノンは2電子還元可能な分子であり、第3世代デンドロンに導入すると、最大28の負電荷を保持することができる。更に核部位にポルフィリンを導入し、光によってキノンをヒドロキノンに還元し、複数の負電荷を貯蔵することを期待した。化合物は、デンドロンとポルフィリンを結合させた後、別途合成したカルボキシル基を有するキノン誘導体を導入して合成した。定常状態の蛍光発光スペクトルは、ポルフィリンの発光がキノン導入後に大きく消光された。このキノンデンドリマー-ポルフィリン結合化合物をジチオナイトで化学的に還元すると、ヒドロキノン体が生成し、蛍光が回復した。以上の結果から、今回合成したキノンデンドリマー-ポルフィリン結合化合物で、キノンの酸化状態の変化に応じてポルフィリンの光物性が変化することが確認できた。

以上まとめると、本研究では内部に機能性官能基を決まった個数持つ新規デンドロンの合成法を確立した。さらにこのデンドロンにポルフィリンとフェロセニル基、またはキノン誘導体を導入した化合物を合成し、その基本的な電気化学と光化学の測定を行った。これは、分子レベルで複数の電荷を貯蓄し、それを光によって駆動する系を構築するための基本骨格を提供するものである。

## 論文審査結果の要旨

本研究は、人工光合成物質変換の実現に向けて、多段階の酸化還元が可能な「電子プール」分子を色素と連結した系を化学合成し、その基本的な光化学挙動について調べたものである。電子プール分子の基本骨格として、内部に修飾可能なカルボキシル基を持つ dendrimer を選択した。カルボキシル基の位置に酸化還元活性基を、中心の核部位に色素を結合することにより、電子プール・色素連結系を構築した。

本論文は3つの部分から成る。第1部では、基本骨格 dendron の合成と動的構造解析について述べている。分岐単位とスペーサ単位を交互に反応させて、第3世代までの化合物を高純度で得た。分子動力学計算の結果から、第3世代 dendron は最内部まで溶媒和されていることが示唆された。第2部では、この dendron の中心核部位にポルフィリンを結合し、内部にフェロセニル基を最大14個導入した分子の合成と光物性について述べている。これらの化合物では、ポルフィリンの蛍光がフェロセニル基によって消光され、その効率が dendrimer の世代数に依存することを見い出した。第3部では、同じく中心核部位にポルフィリンを結合し、内部にキノンを導入した分子の合成と光反応について述べている。ポルフィリンの光照射によってすべてのキノンが順に還元的シリル化を受ける反応を見出し、最も外側のキノンに対しても電子移動が起ることを示した。

以上の結果は、国際雑誌に1報の英文論文として発表されており、学位を授与するに値する内容と判断される。

### 【試験結果】

口述試験は8月24日に実施された。具体的な研究成果について約1時間の発表があり、それに続いて審査委員による質疑応答・討論が約1時間にわたって行われた。さまざまな視点からの質問に対して的確に回答し、論文内容および専門的学力は十分であると認められた。なお、一部の審査委員から論文中に説明が不足している箇所が指摘されたが、これらの箇所については8月30日の公開発表会までに修正することとした。また、語学力については、既発表の英語論文および博士論文の英文要旨から、十分な水準に達していると判断された。

8月30日の公開発表会では、論文の主要部分についての的確にまとめた報告を行い、同時に上記の修正を加えた論文を回覧した。以上の結果から、審査員全員一致で合格とした。