

Title	Development of Novel Functionalities of Porphyrins Based on Their Conformational Distortion
Author(s)	中西, 達昭
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49568">https://hdl.handle.net/11094/49568</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

【6】

氏名	中 西 達 昭
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 22897 号
学位授与年月日	平成21年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学位論文名	Development of Novel Functionalities of Porphyrins Based on Their Conformational Distortion (歪みに基づくポルフィリンの新規機能発現)
論文審査委員	(主査) 教授 福住 俊一 (副査) 教授 宮田 幹二 教授 菊地 和也 教授 伊東 忍 教授 伊東 一良 教授 高井 義造 教授 金谷 茂則 教授 渡部 平司 教授 兼松 泰男 筑波大学大学院数理工学専攻教授 小島 隆彦

論文内容の要旨

本論文はポルフィリンの歪みに注目し、その歪みに基づく新規機能発現に関する研究をまとめたものであり、序論、本論5章、結論からなっている。

序論ではポルフィリンが歪むことで得られる利点を述べ、本研究の目的、意義、その背景および概略をまとめた。

1章では金属ポルフィリンを用いた研究について、2-5章ではジプロトン化ポルフィリンを用いた研究について述べている。

1章ではポルフィリン環の歪みが亜鉛ポルフィリンの亜鉛イオンのルイス酸性に与える影響をまとめた。具体的には異なる歪み度合いを持つ3種類の亜鉛ポルフィリンとアミノピリジン類を用い、軸配位の結合定数の大小により亜鉛イオンのルイス酸性を評価した。2章では、ジプロトン化ポルフィリンを電子受容体として用い、その分子間光電子移動反応について検討することにより、その光電子移動特性を明らかにした。具体的には異なる歪み度合いを持つ4種類のジプロトン化ポルフィリン及び電子吸引基を多数導入し電子受容性を増した亜鉛ポルフィリン錯体を電子受容体として用い、各種電子供与体との光電子移動反応により、電子移動速度定数及び各ポルフィリン化合物の光電子移動還元に関する再配列エネルギー ( $\lambda$ ) を決定し、再配列エネルギーとポルフィリンの歪み度合いを表すパラメータ  $\Delta RMS$  の間に直線関係が成り立つことを見出した。3章ではドデカフェニルポルフィリンが容易にプロトン化される事を利用し、*m*-ジメチルアミノ安息香酸を用い、プロトン移動した水素結合型超分子の形成及び光電子移動ダイナミクスについて検討した。4章ではドデカフェニルポルフィリン塩酸塩の超分子ポルフィリンナノチャンネル (PNC) について述べている。PNC は電子供与体を選択的に取り

込み、結晶状態で電子供与体からポルフィリンへの光電子移動が起こることを示した。また、電子供与体の一電子酸化体は内部で安定して包接されることを見出した。5章ではPNCを用いた光伝導及び光電変換について検討した。光伝導は $\pi$ - $\pi$ 相互作用が見られる *c* 軸方向に異方的に流れることを見出し、結晶構造が明らかとなっている光アノードを用いた新規の太陽電池を作成し、良好な光電変換効率を達成した。

結論では以上の結果についての総括を示した。

論文審査の結果の要旨

本論文はポルフィリンの歪みに着目し、その歪みが金属ポルフィリンあるいはプロトン化ポルフィリンに与える影響についての研究をまとめたものである。内容は以下のように要約される。

- (1) 金属ポルフィリン錯体においてポルフィリン環の歪みが中心金属のルイス酸性度に与える影響についてまとめている。1章では異なる歪み度合いを持つ3種類の亜鉛ポルフィリン錯体を用い、軸配位子の配位の強さ (=錯形成定数) を指標とすることで金属のルイス酸性度の強さを比較している。また、通常ピリジン窒素配位より弱いアニリン窒素配位を示す亜鉛ポルフィリン-アミノピリジン錯体を合成し、水素結合による安定化のために配位が可能になることを示している。
- (2) プロトン化ポルフィリンの電子移動特性及びサドル型歪みを有するプロトン化ポルフィリンを用いた超分子形成及びその光機能に関する研究についてまとめている。2章では歪み度合いが異なる4種類のプロトン化ポルフィリン及び電子吸引基を多数導入することで電子受容性を増した亜鉛ポルフィリン錯体を電子アクセプターとして用い、電子供与体のフェロセン類及びアニリン類との電子移動反応について記されている。ここでは、ポルフィリン化合物のポルフィリン中心での電子移動還元に関する再配列エネルギーと DFT 計算により得られたポルフィリン環の歪みパラメータの間には一次の相関があることを初めて明らかにしている。3章ではサドル型歪みを有するドデカフェニルポルフィリンが容易にプロトン化されることを利用し、ドデカフェニルポルフィリンと電子供与性の3-ジメチルアミノ安息香酸との水素結合超分子を合成し、その電子移動特性を結晶状態および溶液中での光電子移動特性を検討している。その結果、結晶状態では完全に超分子形成が起こり、溶液中より強い分子間相互作用により、10倍の長寿命化を達成した。4章ではドデカフェニルポルフィリンの塩酸塩によるチャンネル構造を持つ超分子「ポルフィリンナノチャンネル」の形成及びその光電子移動について述べられている。ポルフィリンナノチャンネルは選択的に電子供与体のみを包接し、その包接体内部で包接された電子供与体から構造体の骨格である光励起されたジプロトン化ドデカフェニルポルフィリンへの光電子移動ダイナミクスの詳細について初めて明らかにしている。5章では4章の結果に基づき、ポルフィリンナノチャンネルの光伝導性、光電変換特性についての研究が記されている。結晶状態で光伝導性を発現し、ポルフィリン間の $\pi$ - $\pi$ 相互作用により、*c* 軸方向に異方的に大きな伝導性及び光伝導性を示すことを明らかにした。また、超分子型色素増感太陽電池を作成し、460 nmの波長で10.1%のIPCE値を達成している。これは、電子アクセプターとしたポルフィリンが光電変換デバイスへ応用展開できることを示しており、今後の更なる発展が期待される。

以上、本論文はポルフィリンの歪みがポルフィリンの物性に与える影響を詳細に検討し、光電変換材料開発及びその光電子移動ダイナミクスの解明、光電変換素子の作成・評価と基本から応用まで多岐にわたる研究成果をまとめたものであり、新しい光機能性材料として評価できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。