

Title	合成モデルによる光誘起電子移動の制御因子に関する研究
Author(s)	東田, 卓
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3161896">https://doi.org/10.11501/3161896</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

合成モデルによる光誘起電子移動の  
制御因子に関する研究

(Synthetic Model Studies on Factors Controlling Photoinduced Electron Transfer)

1999

東田 卓

## 公表論文

- 1) Suguru Higashida, Hirohito Tsue, Ken-ichi Sugiura, Takahiro Kaneda, Yoshinori Tanaka, Seiji Taniguchi, Tadashi Okada, and Yoshiteru Sakata  
Synthetic Model Approach to "Through-Bond" and "Through-Space" Electron Transfer Pathways.  
*Chem. Lett.*, **1995**, 515-516.
- 2) Suguru Higashida, Hirohito Tsue, Ken-ichi Sugiura, Takahiro Kaneda, Yoshiteru Sakata, Yoshinori Tanaka, Seiji Taniguchi, and Tadashi Okada  
Intramolecular "Through-Bond" and "Through-Space" Electron Transfer Pathways in Covalently Linked Porphyrin-Quinone Molecules.  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1329-1335 (1996).
- 3) Suguru Higashida, Katsura Nishiyama, Shin-ichi Yusa, Yotaro Morishima, Jean-Marc Janot, Patrick Seta, Hiroshi Imahori, Takahiro Kaneda, and Yoshiteru Sakata  
Synthesis of Copolymers Containing C<sub>60</sub>, Cyclododecyl, and Sulfonate Groups: Photophysical Behavior of C<sub>60</sub> in Highly Constrained Microenvironments.  
*Chem. Lett.*, **1998**, 381-382.
- 4) Suguru Higashida, Hiroshi Imahori, Takahiro Kaneda, and Yoshiteru Sakata  
Synthesis and Photophysical Behavior of Porphyrins with Two C<sub>60</sub> Units.  
*Chem. Lett.*, **1998**, 605-606.
- 5) Suguru Higashida, Katsura Nishiyama, Shin-ichi Yusa, Yotaro Morishima, Hiroshi Imahori, Takahiro Kaneda, and Yoshiteru Sakata  
Synthesis and Photoinduced Electron Transfer of Pyromellitimide-Linked Porphyrin in Constrained Hydrophobic Environment of Unimer Micelle.  
*Chem. Lett.*, **1999**, 191-192.
- 6) Yoshiteru Sakata, Hiroshi Imahori, Hirohito Tsue, Suguru Higashida, Tsuyoshi Akiyama, Eiichi Yoshizawa, Masanori Aoki, Koji Yamada, Kiyoshi Hagiwara, Seiji Taniguchi, and Tadashi Okada  
Control of Electron Transfer and Its Utilization.  
*Pure & Appl. Chem.*, **69**, 1951-1956 (1997).
- 7) Hirohito Tsue, Suguru Higashida, and Yoshiteru Sakata  
Orientation Dependence of Photoinduced Electron Transfer in Covalently Linked Porphyrin-Quinone Molecules.  
*Mem. Inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ.*, **50**, 55-61 (1993).
- 8) Suguru Higashida, Hiroko Nakashima, Yasuo Tohda, Keita Tani, Nagatoshi Nishiwaki, and Masahiro Ariga  
A Novel Nitrile Oxide Precursor; 2-Methyl-4-nitro-5(2*H*)-isoxazolone.  
*Heterocycles*, **34**, 1511-1514 (1992).

# 目次

	ページ
緒論	1
参考文献	10
1章 ポルフィリン-キノン間に挿入された芳香族による 分子内電子移動への影響	
1.1 序論	11
1.2 分子設計	12
1.3 合成及び構造確認	16
1.4 光物性及び酸化還元測定	19
1.5 考察	22
1.6 実験	30
1.7 結論	40
参考文献	41
2章 二個のC <sub>60</sub> を有するポルフィリンの合成と光誘起電子移動	
2.1 序論	42
2.2 合成	44
2.3 結果及び考察	45
2.4 実験	53
2.5 結論	58
参考文献	59

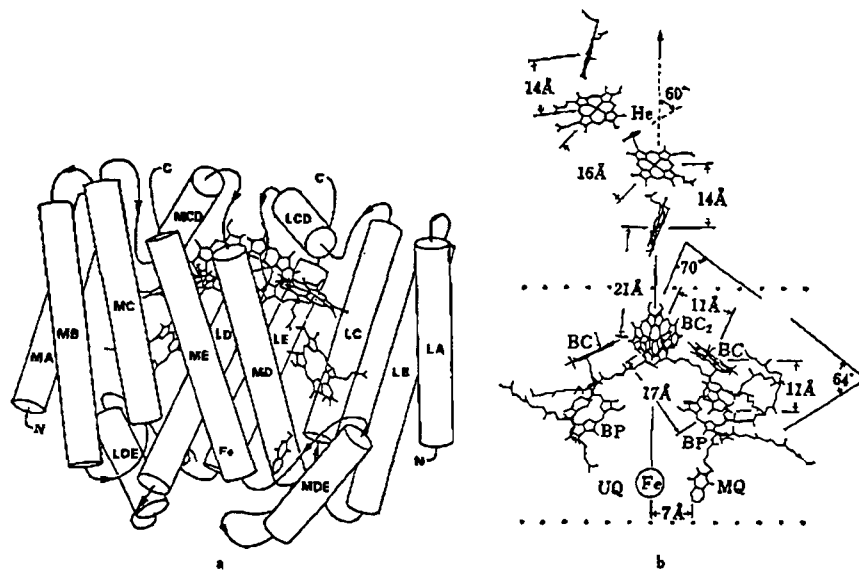
### 3章 シクロドデシル基とスルホン酸基を有する ユニマー中での発色団の挙動

3.1 序論	60
3.2 合成	63
3.3 物性測定	66
3.3.1 C <sub>60</sub> の挙動	66
3.3.2 ポルフィリン-ピロメリットイミドの挙動	70
3.4 考察	76
3.5 実験	86
3.6 結論	92
参考文献	93
結語	95
謝辞	97

## 緒論

1997年12月1日～10日までの間、わが国が議長国となり地球温暖化防止京都会議が開催された。現時点では、利用エネルギーは年々増える一方であり、また化石エネルギーの膨大な消費と二酸化炭素の排出は21世紀を脅かすものとなってきた。数パーセントの二酸化炭素排出削減と言う地球温暖化会議の結論は地球環境を守るうえにおいて必要な措置ではあるが、残念ながら現代のエネルギー消費状況から考えて目標達成はかなり困難なものとなっている。一方、生活で用いられているエネルギーの大半を占める電気エネルギーは現在40%を原子力が占めている。しかし二酸化炭素を発生しない原子力も手放しで喜ばず、チェルノブイリに象徴されるような事故や、老築化した原子炉の処理問題に悩ませ続けられている。原子力発電とほぼ同じ発電量が石油による火力発電によってまかなわれている。しかし、石油の可採埋蔵量はあと40年余りといわれており、資源の枯渇化が目前に迫っている。したがって、21世紀以降の人類の活動に必要なエネルギー源として、従来通り石油、天然ガス、石炭、原子力を使用するのは限界に近づきつつある。そのため、今後は環境に優しいエネルギー源を多様に使用していくことが求められている。そのようなエネルギー源の一つとして太陽エネルギーがあり、これを有効利用する手段の一つとして人工光合成が挙げられる。

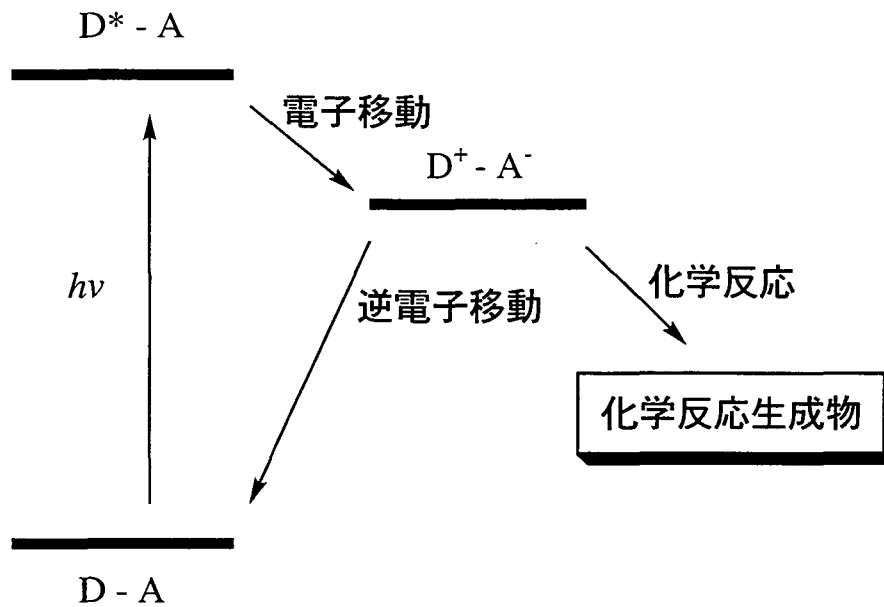
光合成は言うまでもなく植物によって行われている光エネルギー変換であり、無尽蔵にも近い光エネルギーを環境に優しいプロセスで有用な化学エネルギーに変換している。したがって、光合成を人工的に行うことができれば無公害のプロセスでエネ



**Figure 1** Structure of the prosthetic groups of the photosynthetic reaction center.

ルギーを獲得することができるので多くの人たちによってその詳細な機構の解明が行われてきた。しかし、植物が行っている合成は多くの素過程から成り立っており、しかもそれらが極めて巧妙に行われているので、その全容を詳細にわたって解明するには至っていない。特に、光合成初期過程における最も重要な電子移動に関しては超高速で起こり、反応場が複雑であることから、その解明が遅れていた。生体における光合成機構の解明が飛躍的に進展したのはDeisenhoferらによる光合成反応中心複合体の結晶化と、それに続くX線結晶構造解析の結果に負うところが大きい<sup>1)</sup>。図1に彼らの結果を示す。

バクテリオクロロフィル2量体( $BC_2$ )に近接して2個の単量体(BC)があり、その先にバクテリオフェオフィチン(BP) (バクテリオクロロフィルから中心金属のMgが欠落したもの)とメナキノン(MQ)およびユビキノン(UQ)が位置している。反応中心の周辺に存在する光捕集系色素に太陽光が吸収されると、その

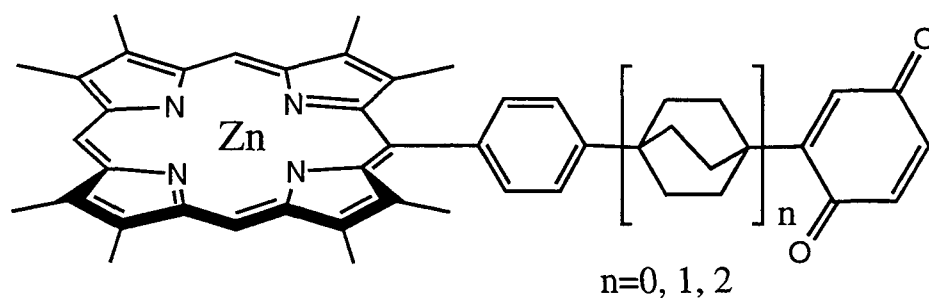


Scheme 1

エネルギーは最終的にバクテリオクロロフィル 2 量体まで移動し、その励起状態を作る。励起した 2 量体からは電子が放出され、その電子は近傍の単量体であるバクテリオクロロフィル、さらにバクテリオフェオフィチンを経てキノンに到達する。このようにして生じた電荷分離状態がその後続く化学反応へと使われていく。これら複数の電子受容体が巧妙に配列することにより多段階に電子移動し、効率良く光エネルギーを電気エネルギーに変換している。このような光合成の原理を簡略化して示したのがスキーム1である。

ところが、この過程を人工的に模倣しようとするると電荷分離状態は容易に逆電子移動を起こして、基底状態へと逆戻りしてしまう。生体系では電子移動をうまく制御して、逆電子移動を抑え、正方向の電子移動が優先的に起こるようになっている。生体系がどの様に工夫して、電子移動を制御しているかの詳細を図1のX線解析図からは得るのは困難である。なぜなら図1の結果は生命が数十億年かかって進化した最終結果であり、進化



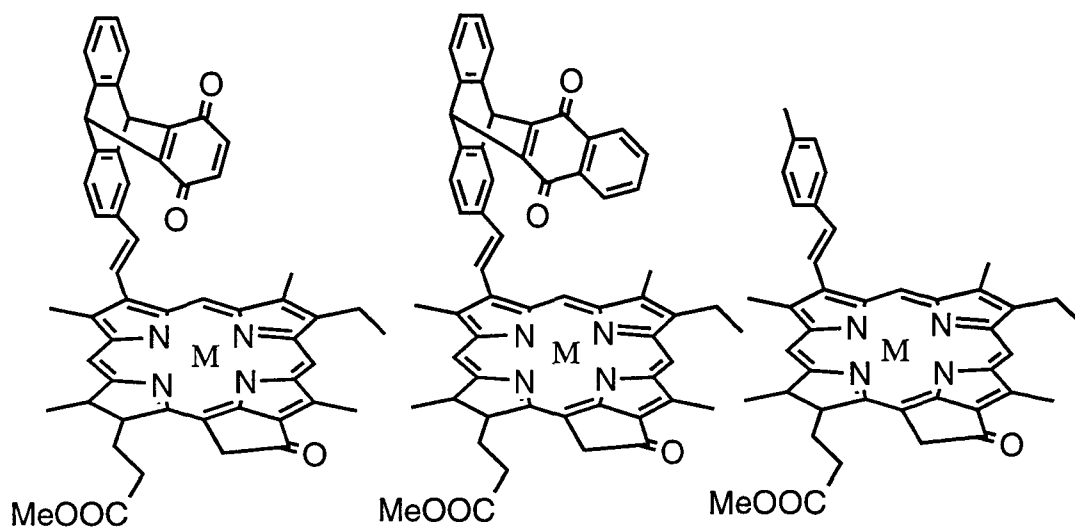


Scheme 2

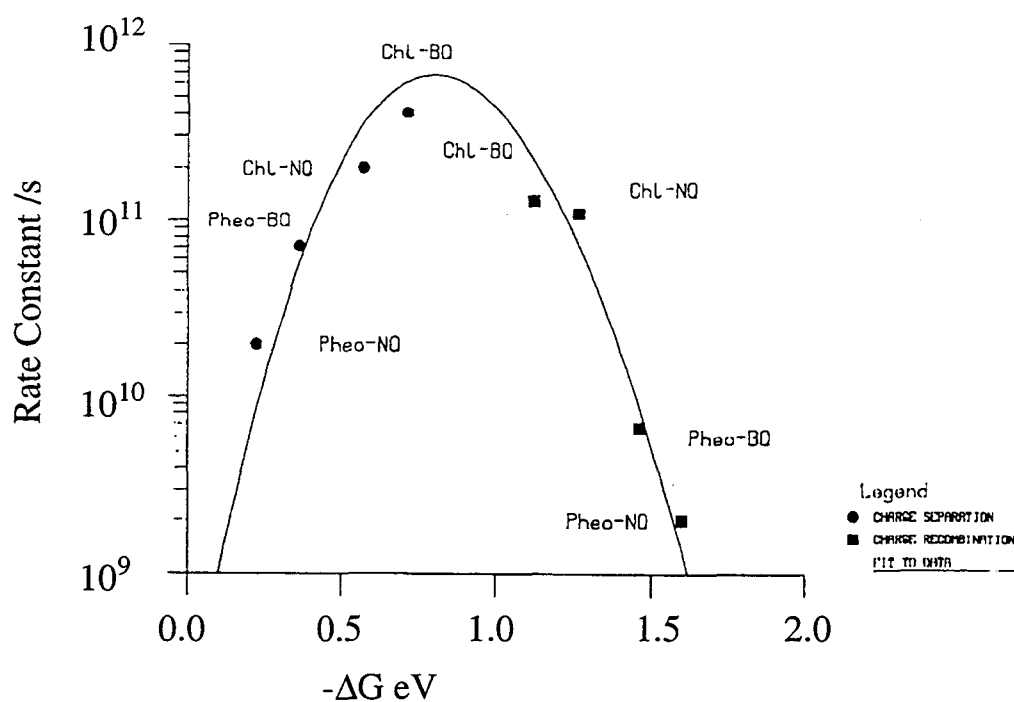
の途中でどこをどう改良したかが不明だからである。

光合成で行われている電子移動の制御因子を解明する有力な方法は、ある一つの因子を解明するためのモデル化合物を合成して検討することである。例えばDervanら<sup>2)</sup>はスキームに示したような一連の化合物を合成して、電子移動に及ぼす距離の効果を明らかにした。これらの化合物では電子移動に関与する因子の中、発色団間距離だけを変化させ、その他の因子は一定になるように設計されている（スキーム2）。

またWasielewskiらは<sup>3)</sup>電子移動に対する自由エネルギー変化



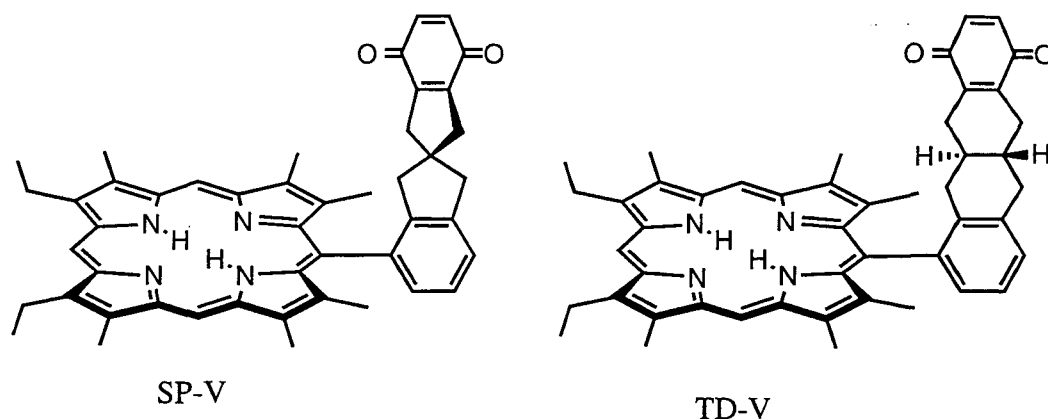
Scheme 3



**Figure 2** Rate constant vs free energy data for these compounds in toluene (T) and butyronitrile (B).

に依存性を検討するためにポルフィリンに電子受容性の異なるアクセプターを堅固なスペーサー連結した。この場合には発色団間の距離、発色団間の相対配置を変えずに、電子移動反応の自由エネルギー ( $-\Delta G$ ) のみが一連の化合物で変わるように設計されている。ドナーとして中心にMgを持つクロロフィル、 $H_2$ に置換したフェオフォルビド、アクセプターとしてベンゾキノン、ナフトキノンと変化させ (スキーム3) 2種の溶媒を用いそれぞれ異なった自由エネルギーでの電子移動および逆電子移動速度を測定した。その電子移動速度は $-\Delta G$ の増大に対して、放物線型の挙動を示し、Marcus理論の逆転領域の存在を実験的に証明した (図2)。

坂田らは<sup>4)</sup>配向の異なる一連のポルフィリン-キノン化合物を合成し配向の違いが電子移動にどう反映されるかを検討して



**Scheme 4**

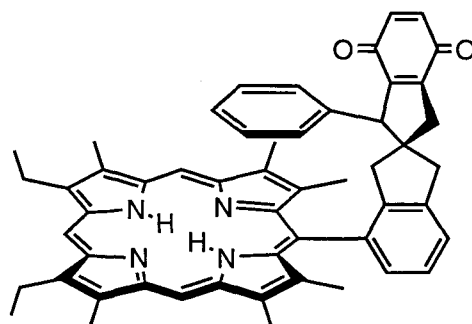
いる。これらの化合物においては、同じドナー・アクセプター対を用いて $-\Delta G$ を一定にしてあり、また、発色団間の距離も同じになるように設計されている。さらに、ドナー・アクセプター間の結合の数が電子移動速度に影響することを考えて、両化合物のドナーとアクセプターとを結ぶ結合の数が等しくなるようにも設計されている。(スキーム4)。詳細な解析の結果、ポルフィリンとキノンの二面角がほぼ $90^\circ$ の配向であるSP-V系において、最も速い電子移動が起こることがわかった。この事より発色団間の配向が光誘起電子移動に影響を与えることがわかった。

これら一連の精密な分子設計によるモデル系での研究により距離、 $\Delta G$ 、配向と光誘起電子移動の関係が明らかになってきた。しかし、これらの化合物は共有結合で連結されており、タンパク質中の電子移動とは大きく異なっている。生体系ではドナー、アクセプターがタンパク質中に埋め込まれており、電子移動は周辺の種々の環境の影響を受けていると考えられる。すなわち、タンパク質を構成しているアミノ酸の残基に由来するパイ電子系、電荷あるいは電場、溶質周辺の不均一性あるいは可動性の欠除などである。従来、これらの因子が電子移動に及

ぼす影響について適切なモデル化合物が存在しなかった。本研究ではこれらの効果の解明に向けて、モデル化合物の設計・合成を行い、それらの光化学的性質を明らかにすることを目的とした。

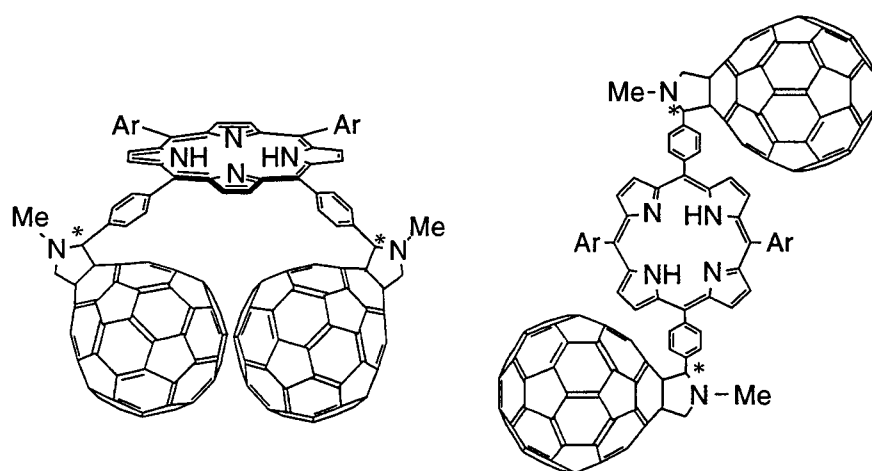
本論文では本論3章から構成されている。

第1章ではドナー部とアクセプター部に介在するパイ電子系が電子移動に寄与するのかどうかの検討を行った。光合成電子移動においてドナー・アクセプター間に介在するチロシンやトリプトファン等のアミノ酸残基中の芳香環が電子移動に影響を与えている可能性が示唆されている。これまでこの種の検討を厳密に行いうるモデル系が欠除していたので、最適と考えられる下記の分子を設計・合成し、それらの電子移動速度の比較検討を行った。



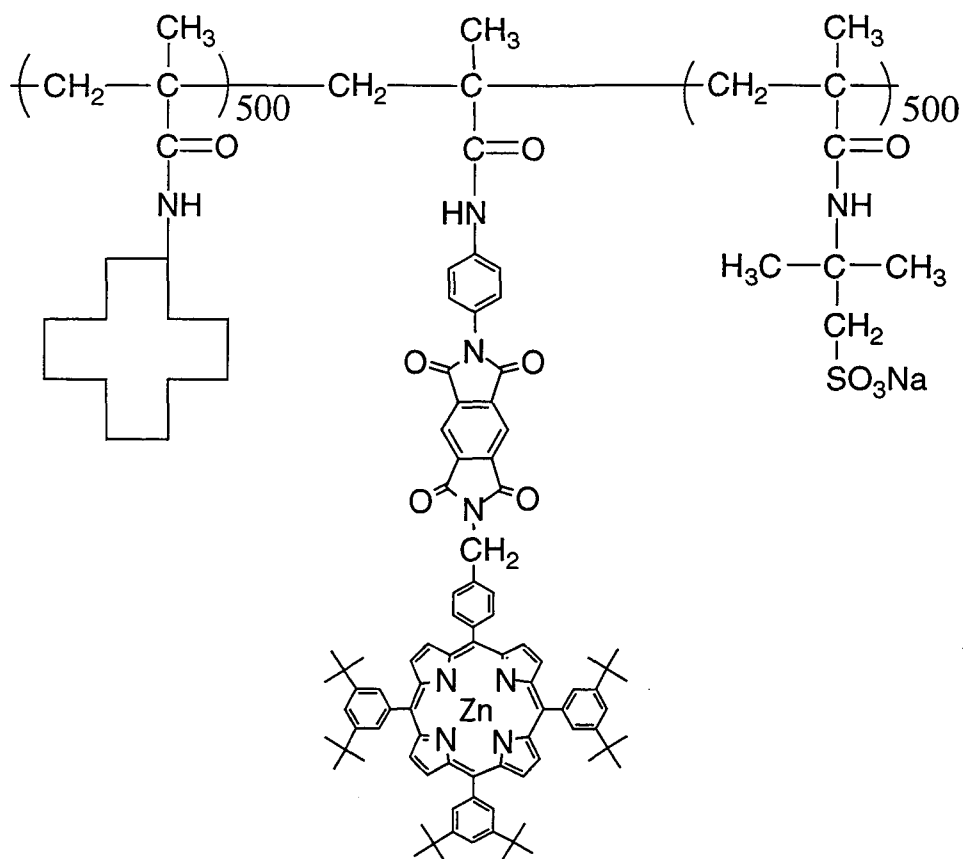
第2章ではドナー・アクセプター連結系の近傍にさらにもう1個のアクセプターが存在している場合の、電子移動に及ぼす影響を検討した。球状の $\pi$ 電子系である $C_{60}$ は光誘起電子移動の加

速効果と電荷再結合の減速効果の面から注目を集めている。これは $C_{60}$ に対する溶媒の再配向エネルギーが小さいためであり、この逆電子移動が遅いという電子移動挙動は生体系類似の電子移動制御様式である。したがって、 $C_{60}$ を用いると実際の光合成系に近い理想的なモデル化合物の構築が可能となる。この興味深い電子移動挙動のさらなる検討のために、電子受容能の優れた $C_{60}$ に電子供与体としてポルフィリンを結合させ、さらにサイズの大きいアクセプターとしてもう1個の $C_{60}$ の存在位置の異なる2種の異性体（下記）を合成して、その電子移動に及ぼす影響を明らかにした。



第3章では溶媒の可動性が電子移動に及ぼす影響を調べるためにドナー・アクセプター連結系をユニマーミセル中の堅い疎水場中に組み入れた下記の化合物を合成し、その電子移動を動きの早い通常の有機溶媒中の値と比較・検討を行った。また、球状の巨大パイ電子系を有する $C_{60}$ を同様のミセル内に入れ、その

挙動を平面のポルフィリンの場合と比較検討した。



## 参考文献

- 1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, and H. Michel, *Nature*, **318**, 618 (1985).
- 2) A. D. Joran, B. A. Leland, P. M. Felker, A. H. Zewail, J. J. Kopfield, and P. B. Dervan, *Nature*, **327**, 508 (1987).
- 3) M. R. Wasielewski, D. G. Johnson, and W. A. Svec, In *Supramolecular Photochemistry*, V. Balzani, ed. Reidel, Dordrecht, 1987, p. 255.
- 4) (a) Y. Sakata, S. Nakashima, Y. Goto, H. Tatemitsu, and S. Misumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8979 (1989); (b) Y. Sakata, H. Tsue, P. M. O'Neil, G. P. Wiederrecht, and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6904 (1994).

# 第1章

## ポルフィリン-キノン間に挿入された 芳香族による分子内電子移動への影響

### 1.1 序論

電子移動は一般にいくつかの因子によって制御されている。すでに緒論で述べたようにそれらの因子のうち、1) 発色団間の距離、2) 反応の自由エネルギー変化、3) 発色団の相対配置、の3つの因子についてはこれらの因子を評価しうるモデル化合物が合成され、電子移動に及ぼす効果が明らかにされた。電子移動を左右するこれら以外の因子としては環境の因子がある。環境の因子も種々考えられるが、本章ではドナーとアクセプター間に存在するパイ電子系について検討を行った。

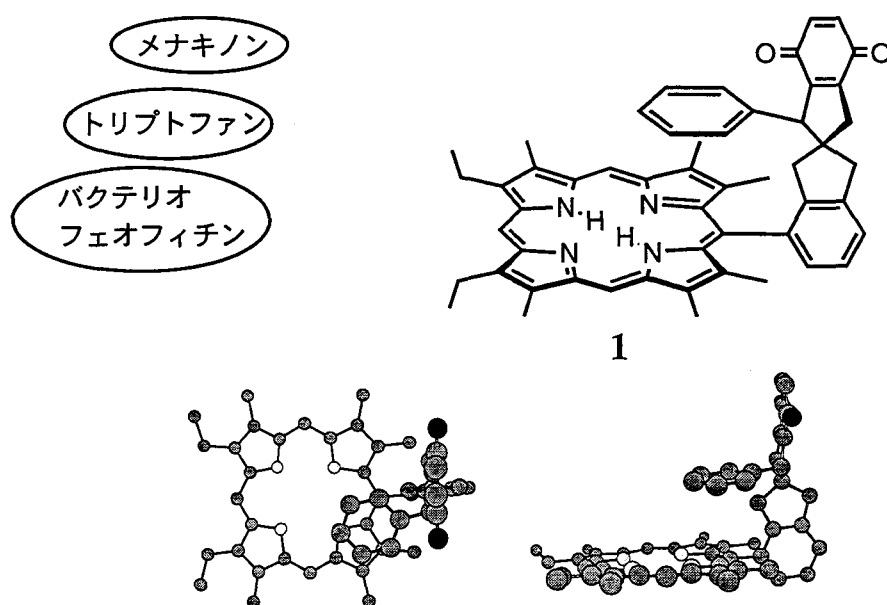
実際の光合成反応中心中において、発色団と周辺を取り囲むタンパク質のアミノ酸残基の間には密接な関係がある。生体中での電子移動を担っている発色団はタンパク質中に固定されている。これらタンパク質は発色団中心金属と配位結合したり、水素結合することが知られており、タンパク質の相対配置が電子移動に大きな影響を与えていると考えられる（緒論 図1 参照）。例えばバクテリオクロフィル 2 量体周辺にはアミノ酸には芳香族の残基が多い。特にL162と呼ばれているチロシンはその芳香環を2量体の環平面に対して垂直に向けて、ちょうど2量体とシトクロムの最もこれに近いヘムの中間に位置している。これは、光酸化された2量体が、シトクロムにより再還元されるとき電子伝達に関与すると言われている。またM250と呼ばれているトリプトファンはバクテリオフェオフィチンと接触しているが、同時にメナキノンとも環同士はほぼ平行に位置しておりその距離は3.2 Åである<sup>1)</sup>。



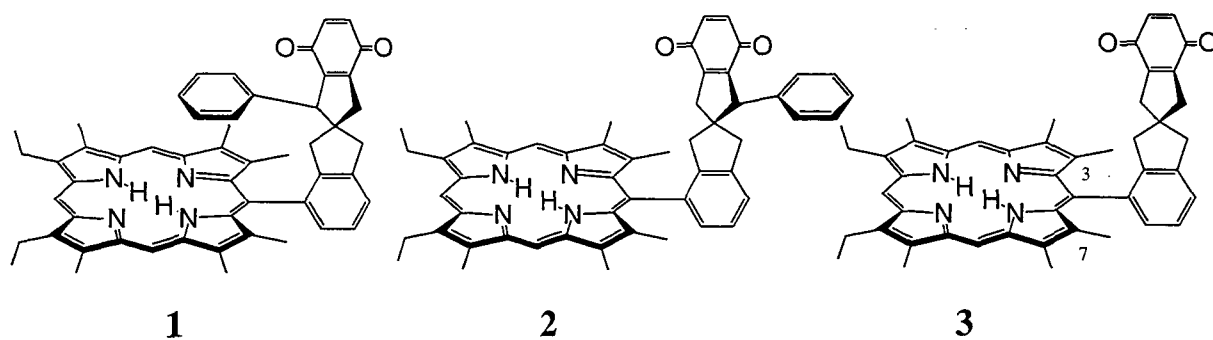
このことより、電子移動がトリプトファンのインドール骨格というパイ電子系を經由して行われているかの様に見える。しかし、タンパク質中ではドナー・アクセプター間は直接化学結合していないことを考えるとその電子移動はドナー・アクセプター連結分子における電子移動と異なったものであると推測される。そこで、空間的に介在するパイ電子系が電子移動に及ぼす影響について詳しく調べるために、空間的にパイ電子系を挿入し、これらの因子を明らかにしうるモデル化合物の設計・合成を行った（図1-1）。

## 1.2 分子設計

今回筆者はスキーム1-1に示した化合物**1**及び**2**を合成し、その光電子移動を検討した。ドナーとアクセプターには生体系で使用されているものと同じポルフィリンとベンゾキノン発色団を選び、両者を堅固なスペーサーであるスピロ[4,4]ノナン系を用いて固定化させることを考えた。堅固なスペーサーを用いたのはドナーとアクセプ



**Figure 1-1** The target compound **1** and its top and side images.



Scheme 1-1

ター間の配向を一定に保つためである。この様にして、ポルフィリンとベンゾキノン発色団の間にフェニル基が介在した構造を持つ化合物**1**(図1-1)が最終的に分子設計された。パイ電子系としてフェニル基を用いたのは、ベンゼンがパイ電子系として最も基本的なものであり、かつ合成上の理由からである。**3**は**2**と同じドナー・アクセプター、比較化合物である。3及び7位に存在するメチル基によってメソ位上のフェニル基はポルフィリン面に対し垂直に固定されてい

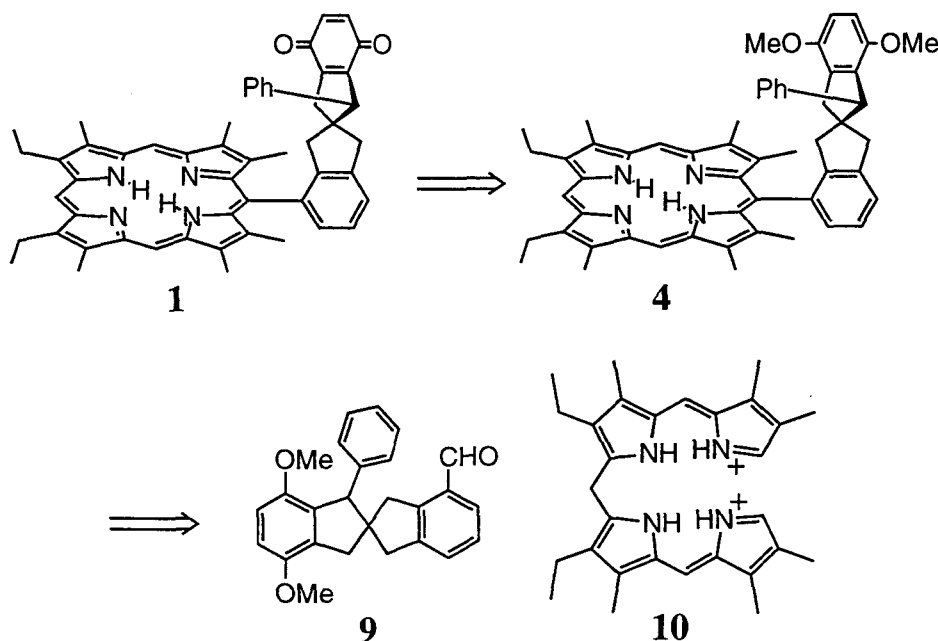
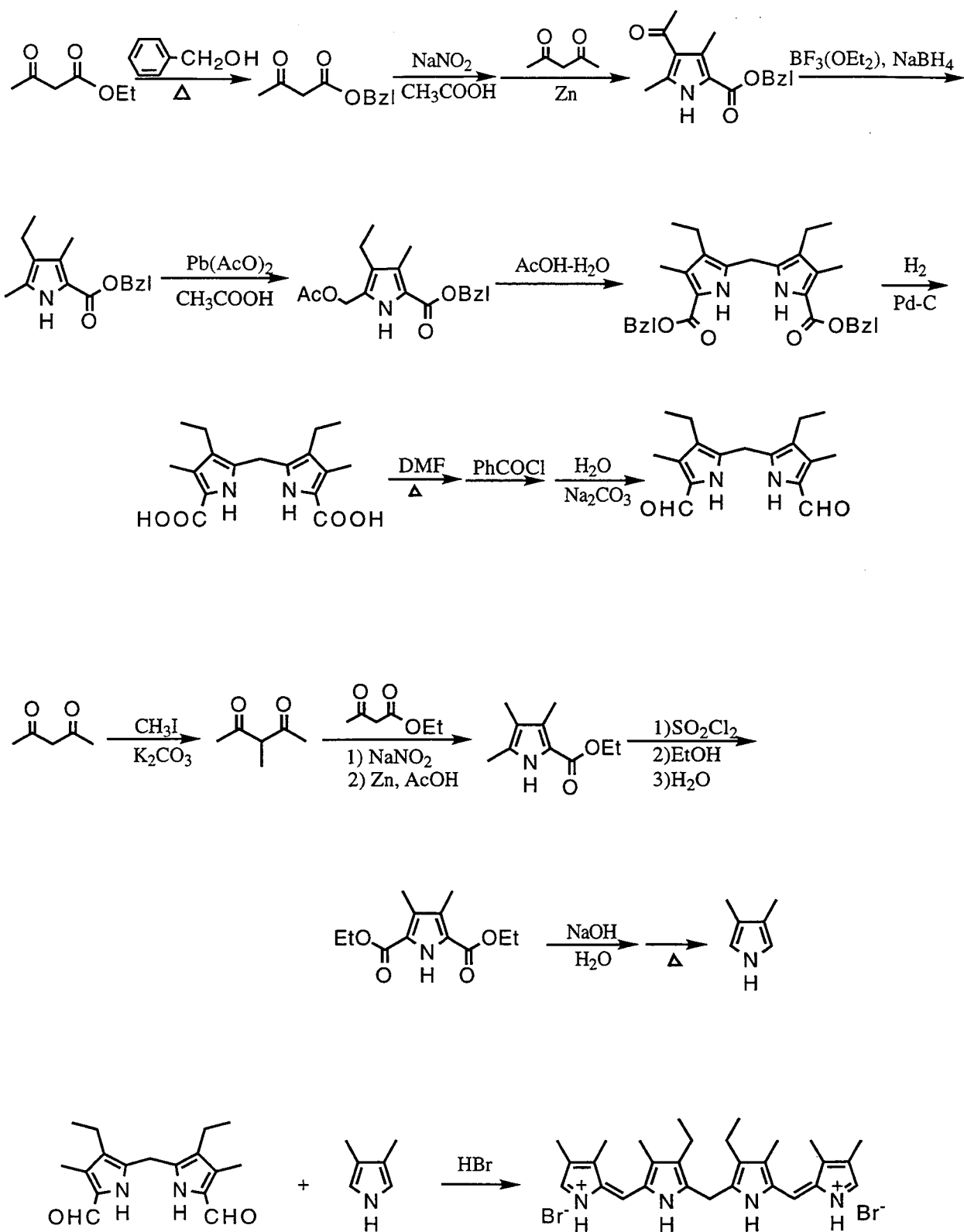
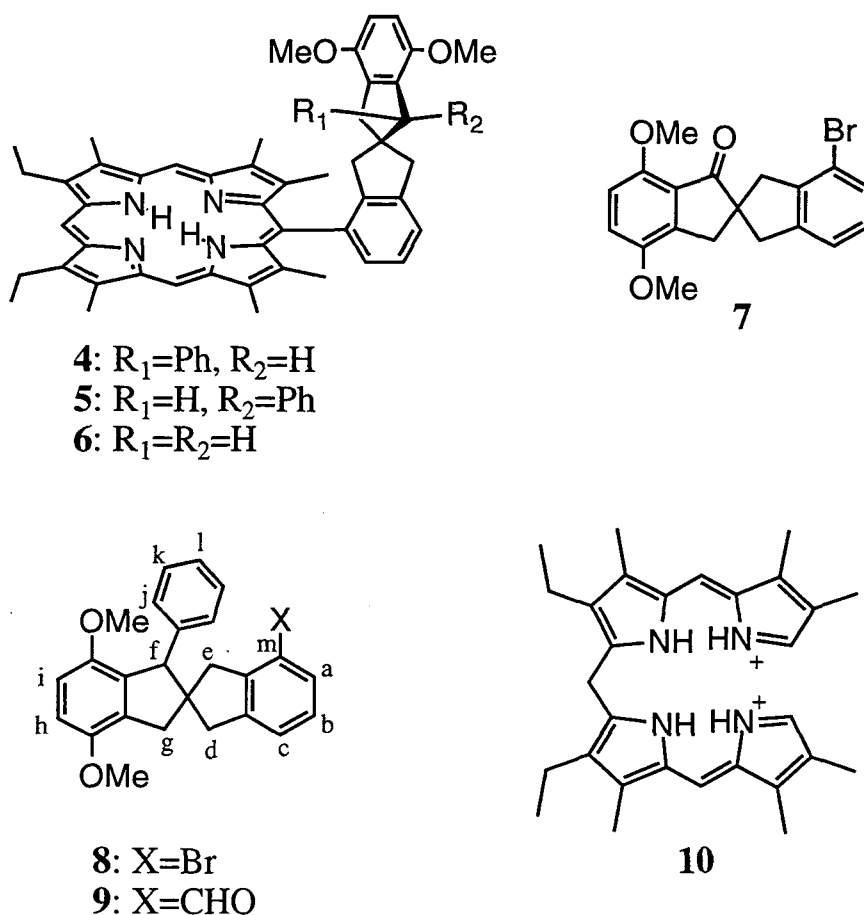


Figure 1-2 Retrosynthesis of the target compound 1.



**Scheme 1-2**

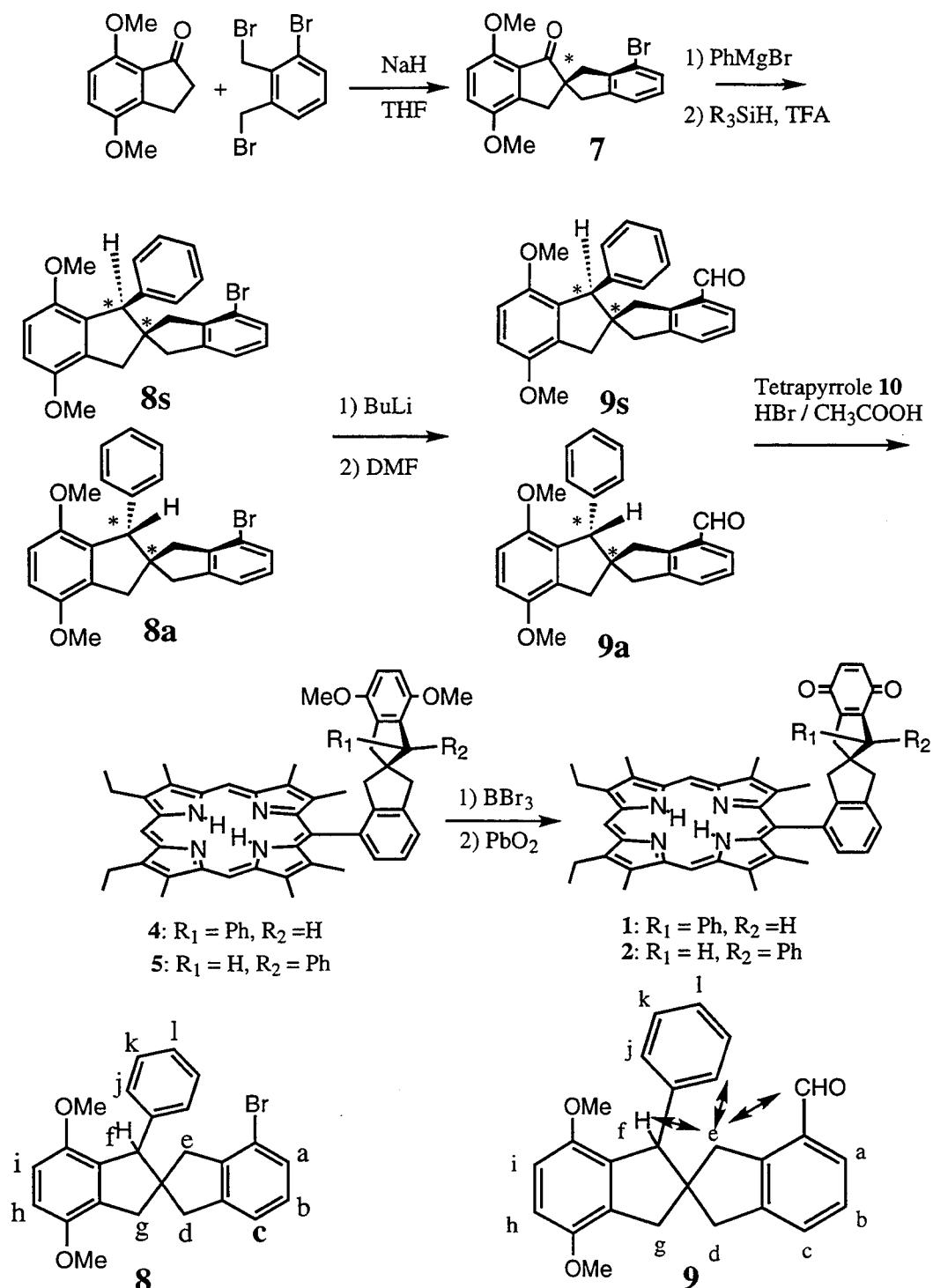
る。3のスピロ骨格を持つスペーサー上にフェニル基を挿入させたものが1と2である。ここで1ではフェニル基はポルフィリン環に近い側に位置し、2では逆に遠い側に位置する。従って1では2つの電子移動系が可能であると考えられる。つまり1つはスペーサーの結合を通しての電子移動でありもう1つはフェニル基を経由した空間を通しての電子移動である。一方2ではフェニル基が空間を通しての電子移動経路上に存在しないことから、結合を通しての電子移動が優先すると思われる。1-3の電子移動速度を比較することにより2つの経路の有用な情報が得られることが期待される。



Scheme 1-3

### 1.3 合成及び構造確認

ポルフィリン合成の前駆体であるテトラピロール**10**はスキーム1-2に従って合成した。スピロケトン**7**<sup>2)</sup>にTHF中フェニルマグネシウムブロミドを作用させ、フェニル基を導入し、アルコール体をジア



Scheme 1-4

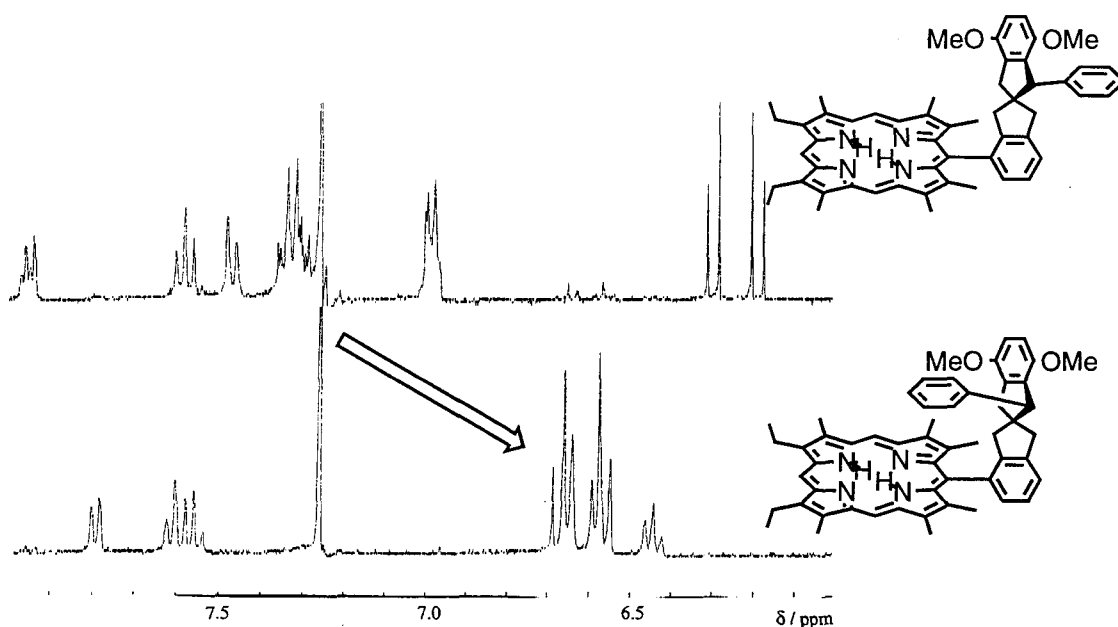


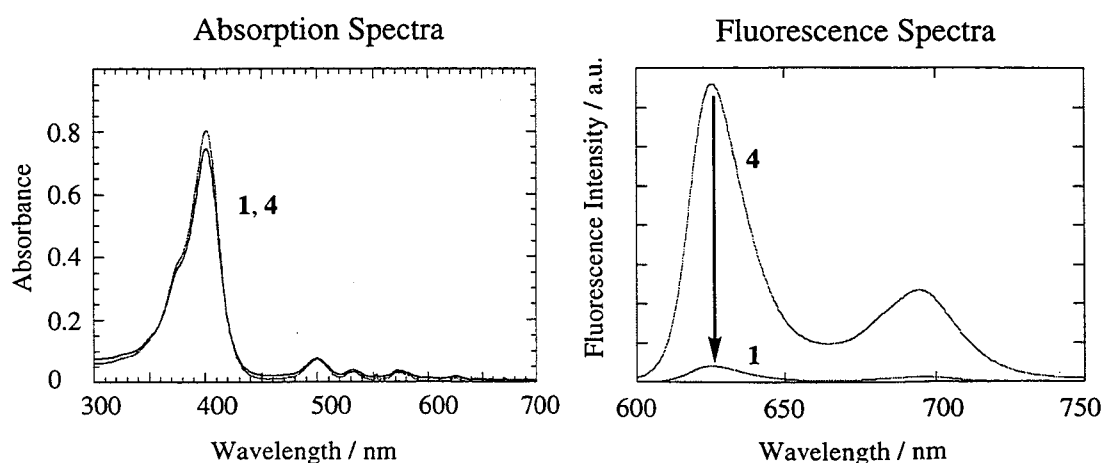
Figure 1-3 NMR assignment of **4**, and **5**.

ステレオマーの混合物として定量的に得た。ついで、アルコール体をトリエチルまたはトリフェニルシランと、トリフルオロ酢酸を用いて水酸基を還元した。その結果、臭素原子とフェニル基が相対的にsynとantiの関係にある**8s**及び**8a**を複数回、分取用薄層クロマトグラフィーによる展開を繰り返し単離した。生成する異性体比は還元試薬によって異なり、トリエチルシランでは**8s**/**8a** = 1 / 1.42であったが、トリフェニルシランでは**8s**/**8a** = 1 / 2.26となった。synとantiの立体化学は<sup>1</sup>H-NMRにより決定した。すなわち、**8a**のH<sub>c</sub>プロトンは挿入されたフェニル基の遮蔽領域にあるため**7**や**8s**のH<sub>c</sub>に比べ高磁場シフトすると予想される。よって、H<sub>c</sub>プロトンが高磁場側のものを**8a**、低磁場側のものを**8s**と決定した。**8s**, **8a**をTHF中BuLi、続いてDMFにより処理してホルミル化し、**9s**, **9a**に導いた。これらの立体化学はNOEを用い詳細に検討し、その構造が正しいことを確認した。**9a**のNOE測定ではH<sub>m</sub>, H<sub>e</sub>, H<sub>f</sub>の照射によってH<sub>e</sub>, (H<sub>f</sub>, H<sub>g</sub>, H<sub>m</sub>), (H<sub>e</sub>, H<sub>j</sub>)にNOE信号が観測された。この結果から**9a**の立体配座はantiであると決定できた。同様に**9s**に対してもNOE測定を行った。アルデヒ

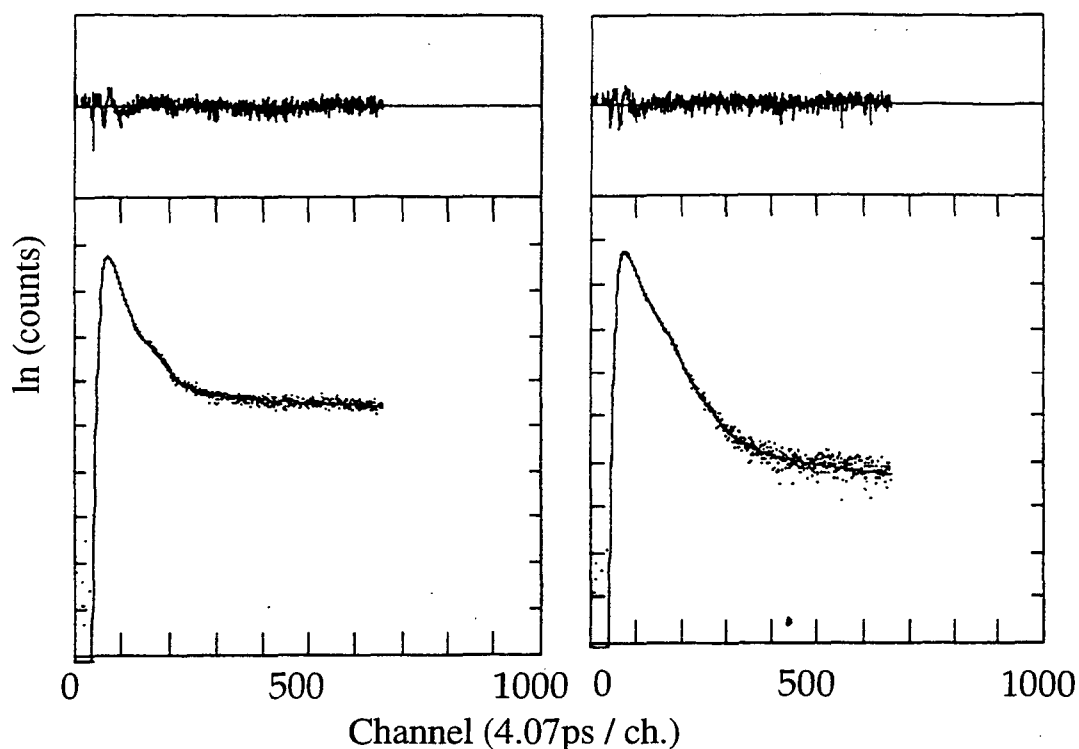
ドの照射によりNOEを示すメチレンプロトン (**9a**の対応するメチレンプロトンよりフェニル基の環電流効果を受けて0.1ppm高磁場シフトしている) は $H_e$ に帰属される。 $H_e$ を照射すると $H_f$ プロトンにNOE信号が観測されるが $H_f$ プロトンでは検出できなかった。この結果は**9s**の立体化学配座と矛盾しない。ついで、テトラピロール**10**とアルデヒド**9**とをメタノール中酸触媒によりカップリングさせポルフィリン**4**、**5**を得た。**4**及び**5**を $BBr_3$ により脱メチル化し、さらに酸化鉛により酸化し、目的化合物**1**に導いた。**4**および**1**では $^1H$ NMRでポルフィリンの遮蔽領域に位置するフェニル基の大きな高磁場シフトが観測された。つまり7.3ppm付近のフェニル基のピークが6.6ppm付近に約0.7ppm高磁場シフトしている。この事より大きな高磁場シフトしているものが**4**であることが確認できた。**1**及び**2**の構造はNMR及びマススペクトルにより同定した。**1**及び**2**の構造について詳細な知見を得るためMM2計算で検討した結果、**1**は比較物質**3**に比べ発色団の相対関係がほとんど同じであることが明らかとなった。

MM2分子力場計算により**1**の最安定化構造は推定した。その特徴としては次の3点が挙げられる。

- 1)ポルフィリン及びキノンと挿入されたフェニル基間のedge to



**Figure 1-4** Absorption and florescence spectra of **1** and **4**.



**Figure 1-5** Fluorescence decay profiles of **1** (left) and **2** (right) in Benzene.

edgeの最短距離はそれぞれ4.2及び2.5 Åである。

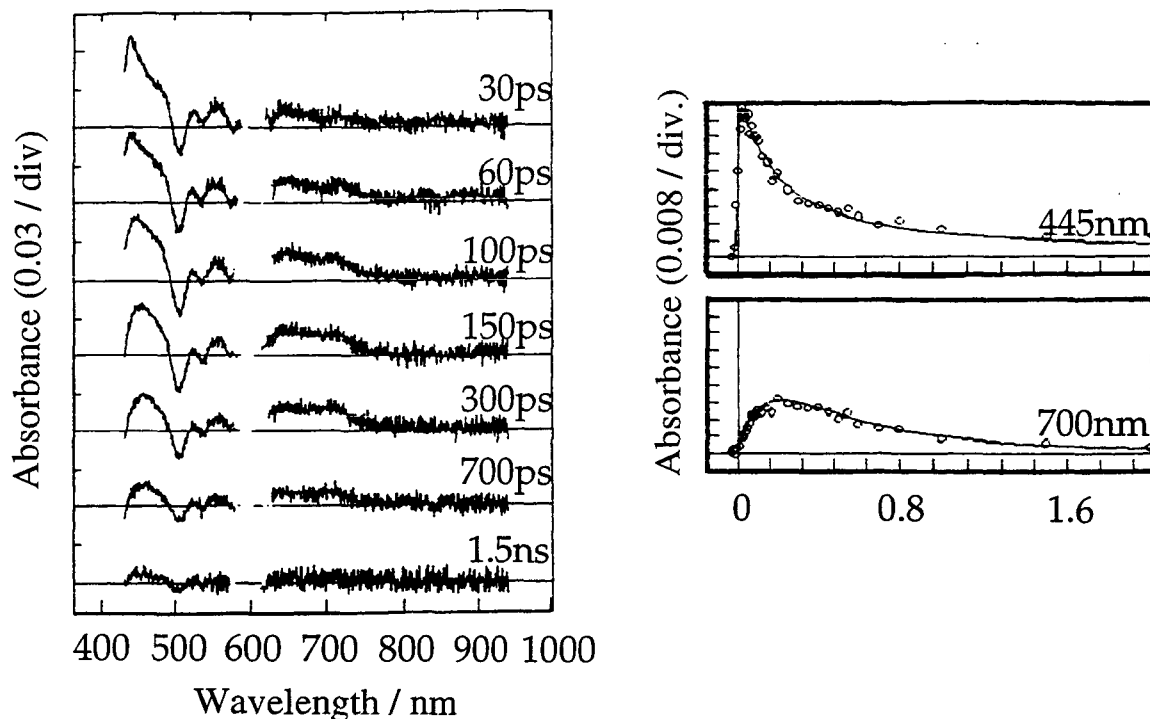
2)ポルフィリン及びキノンと挿入されたフェニル基間の二面対角は38.7° 及び94.9° であった。

3)**1**のポルフィリンーキノン間の相対配置と距離は**3**と比べ変化はなかった。

#### 1.4 光物性及び酸化還元測定

化合物**1**と比較化合物**4**の電子スペクトルと蛍光スペクトルを図1-4に示す。**1**と**4**の電子スペクトルはほぼ重ね合わすことができ、**1**に含まれる3発色団（ポルフィリン、ベンゼン、ベンゾキノン）の間に基底状態で特別の相互作用は存在しないことが判った。一方、蛍光スペクトルは**1**と**4**とで大きな差異を示した。すなわち、**1**の蛍光は**4**に比べて92%も消光された。これは**1**においてポルフィリンの





**Figure 1-6** Picosecond time resolved absorption spectra of **1** in benzene at room temperature (left) and time dependence of the absorbance at 445 and 700 nm (right). Solid lines are simulated curves using  $k_{cs}=8.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{cr}=2.0 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

励起一重項状態からキノンに光誘起電子移動が起こったことを示している。**1-3**の蛍光寿命測定をベンゼン、THF、DMF中において行った。単一光子計測法を用い、励起波長403 nm、モニター波長697 nmで測定した。ベンゼン中の**1, 2**の典型的な減衰を図1-5に示す。すべての溶媒における減衰曲線を2成分系として解析を行った。成分比として小さいが長寿命のものがあり、これは対応する**4-6**の蛍光寿命と一致した。これは**1-3**のキノンが測定中分解した化合物が微量存在することを意味している。**1-3**の短寿命蛍光成分 ( $\tau$ ) を用い下式に従って電荷分離の電子移動速度を算出した。ここで  $\tau_0$  は比較物質である**4-6**の蛍光寿命である。

$$k_{cs} = 1/\tau - 1/\tau_0$$

次に電荷再結合速度を求めるために**1-3**の時間分解過渡吸収スペ

**Table 1-1** Observed Fluorescence Lifetimes and Charge Separation and Recombination Rate Constants of **1-3**.

		Benzene	THF	DMF
<b>1</b>	$\tau$ (ps)	110	280	280
	$\tau_0$ (ns)	13.4 <sup>a)</sup>	14.9	16.7
	$k_{cs}$ (s <sup>-1</sup> )	9.0x10 <sup>9</sup>	3.5x10 <sup>9</sup>	3.5x10 <sup>9</sup>
	$k_{cr}$ (s <sup>-1</sup> )	2.5x10 <sup>9</sup>	1.3x10 <sup>10</sup>	>1x10 <sup>11</sup>
<b>2</b>	$\tau$ (ps)	47	110	110
	$\tau_0$ (ns)	13.4	16.6	16.2
	$k_{cs}$ (s <sup>-1</sup> )	2.1x10 <sup>10</sup>	9.0x10 <sup>9</sup>	9.0x10 <sup>9</sup>
	$k_{cr}$ (s <sup>-1</sup> )	7.7x10 <sup>9</sup>	2.5x10 <sup>10</sup>	>1x10 <sup>11 b)</sup>
<b>3</b>	$\tau$ (ps)	135	300	260
	$\tau_0$ (ns)	13.4	17.5	17.5
	$k_{cs}$ (s <sup>-1</sup> )	7.3x10 <sup>9</sup>	7.3x10 <sup>9</sup>	3.8x10 <sup>9</sup>
	$k_{cr}$ (s <sup>-1</sup> )	2.5x10 <sup>9</sup>	2.5x10 <sup>9</sup>	>1x10 <sup>11 b)</sup>

a) Fluorescence lifetime of the Phenylporphyrin. b) The value of  $k_{cr}$  in DMF solution is faster than the time response of the system.

クトルをピコ秒色素レーザー（励起波長590 nm）を用いて測定した。 $S_1$ 状態及び電荷分離状態の寿命は時間分解過渡吸収スペクトルを解析し、ポルフィリンの $S_1$ 及びキノンのラジカルアニオン種の吸収の減衰より得られた。ベンゼン中での**1**の測定結果を図1-6に示す。図1-6より30ps付近の時間領域においては主にポルフィリンの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収に帰属される吸収が観測され、150psの時間領域においてはポルフィリンカチオンに帰属される吸収が観測された。各波長での吸光度の経時変化を解析することにより光誘起電荷分離速度( $k_{cs}$ )と電荷再結合速度( $k_{cr}$ )を求めた。過渡吸収スペクトルから得られた $k_{cs}$ の値は蛍

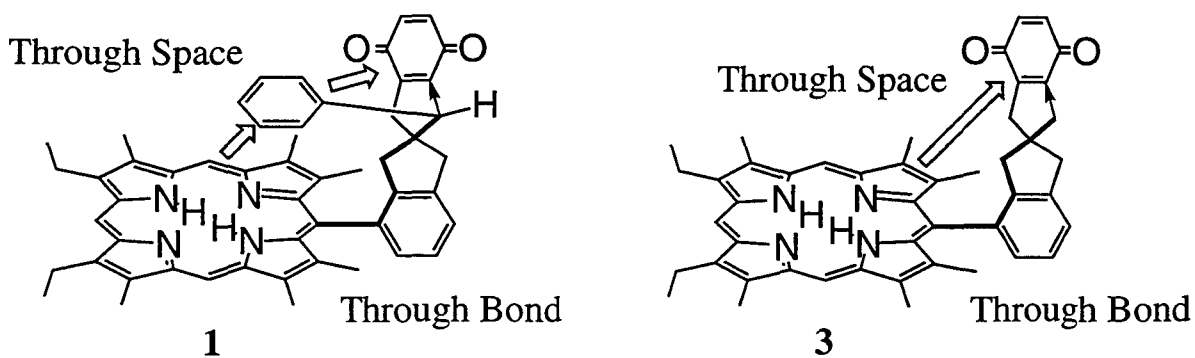
**Table 1-2** Redox Potentials of 1-3 Determined by DPV vs. Ag/ AgCl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Compounds	Ox/ mV	Red/ mV
1	896	-434
2	880	-430
3	896	-456

光スペクトルから得られた値と実験誤差範囲内で一致する。 $\tau$ 、 $\tau_0$ 、 $k_{\alpha}$ 及び $k_{\alpha'}$ は表1-1に示した。1-3の酸化還元電位はサイクリックボルタンメトリー (CV) 及び微分パルスボルタンメトリー (DPV) を用いて測定し、発色団の酸化還元電位に大きな変化がないことを確認した。塩化メチレン中の銀塩化銀を標準電極とするDPVの値を表1-2に示した。

### 1.5 考察

電子移動に影響を与えるものとして発色団間の距離、配向、自由エネルギー、環境の因子があることを述べてきた。ポルフィリンとキノン間の相対配置及び距離については1-3で同じであることはMM2計算により明らかである。表1-2に示した酸化還元電位のデータから1-3の電子移動の自由エネルギー変化はいずれもほぼ同じで



**Figure 1-7** Two possible pathways of photoinduced electron transfer.

ある。つまり、**1**と**3**において電子移動を左右する因子である発色団間の距離、配向、自由エネルギー変化はいずれも等しいので、**1**のフェニル基がポルフィリン部からキノン部への電子移動に関与しているとすると**1**と**3**とで電子移動速度が異なるはずである。以上より電子移動における介在するフェニル基の効果のみを議論することができる。もし空間を通しての電子移動が起こっているならば**1**の電子移動は**3**より空間的にフェニル基が挿入された影響を受けて速くなることが期待される。しかし、表1-1において3種の溶媒中の**1**と**3**の電子移動速度 $k_{cs}$ と $k_{cr}$ はいずれもほぼ等しい。このことから**1**において介在するフェニル基は電子移動に関与していないと結論された。換言すれば、**1,3**の電子移動は図1-7に示したように空間経由ではなく、結合経由で起こっている事が明らかとなった。

この結果について種々の検討を行った。序論でも述べたように天然の光合成反応中心には発色団間周辺には芳香族を有する多くのアミノ酸残基が存在している。ドナー・アクセプター連結系において電子移動は通常タンパク質中の電子移動よりもずっと速く起こることが報告されている<sup>3)</sup>。この現象は超交換相互作用機構によって説明されている<sup>4)</sup>。一方タンパク質中では電子移動がドナー・アクセプター間に存在するペプチド鎖を通して起こるか、あるいはその最短経路である空間を通して起こるかが議論の的となっている<sup>5)6)</sup>。ドナーとアクセプターの間には芳香族の $\pi$ 系が挿入された場合電子移動に影響を与えることがあることが報告がされている。例えばpoly(4-vinyl biphenyl-co-1-vinylpyrene)の共重合体<sup>7)</sup>やDNAヘリセン<sup>8)</sup>、固体状態での積層したポルフィリン<sup>9)</sup>、U型の酸化還元対でのベンゼンの挿入<sup>10)</sup>などである。これらのケースでは空間を通じた電子移動が支配的でドナー・アクセプターの面間距離が概ね3-4 Åと非常に近接している。**1**のMM2計算の結果酸化還元対と挿入されたフェニル基

のedge-to-edge  
 の距離 (r) は  
 $2.5 \text{ \AA} < r < 4.2 \text{ \AA}$   
 に設定されて  
 おり、上記の  
 距離に匹敵し  
 ている。従っ  
 て1の空間経  
 由の電子移動  
 は結合経由の  
 電子移動と十  
 分競争できると考えられる。

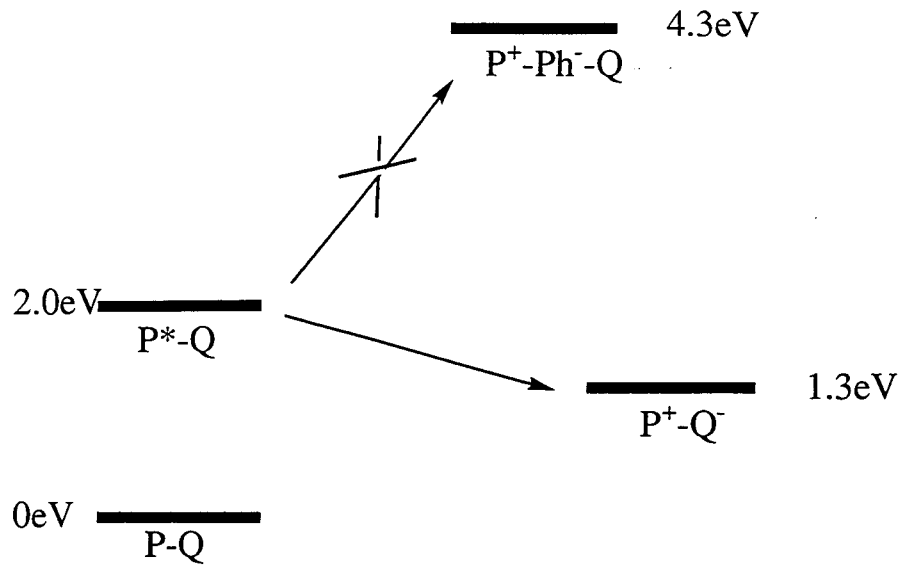


Figure 1-8 Energy level diagram for 1.

この予想に反した結果を説明するために、空間を経由する電子移動と結合を経由する電子移動について考察した。

Beratan<sup>9)</sup>らはスルーボンド ( $\epsilon B$ ) とスルースペース ( $\epsilon S$ ) の減衰のパラメータを以下のように設定することでより相対的な電子移動速度を見積もる方法を提案している。

$$\epsilon B = 0.6$$

$$\epsilon S = 0.6 \times \exp[-1.7(R-1.4)]$$

ここでRは発色団間距離をオングストロームで表したものである。1においてポルフィリンからキノンへの電子移動の可能な経路は5つある。すなわち

- (a) 6個の結合を経由する
- (b) フェニル基まで6個の共有結合を経由しそこから空間を経由する
- (c) ポルフィリンからフェニル基へ空間を経由し、そこからスペーサー上の2個の共有結合を経由する

(d) フェニル基を介在させ2段階で空間を経由する

(e) ポルフィリンからキノンへ直接空間を経由する

発色団間距離のedge-to-edgeの距離を使うことにより5つの電子移動の減衰パラメータを計算することができる。

$$\text{path a}=(0.6)^6=0.047$$

$$\text{path b}=(0.6)^6 \times 0.6 \times \exp[-1.7(2.5-1.4)]=0.0043$$

$$\text{path c}=0.6 \times \exp[-1.7(4.2-1.4)] \times (0.6)^2=0.0019$$

$$\text{path d}=0.6 \times \exp[-1.7(4.2-1.4)] \times 0.6 \times \exp[-1.7(2.5-1.4)]=0.0048$$

$$\text{path e}=0.6 \times \exp[-1.7(6.2-1.4)]=0.00017$$

path aに対する相対的な値は

$$\text{path b/path a}=0.09$$

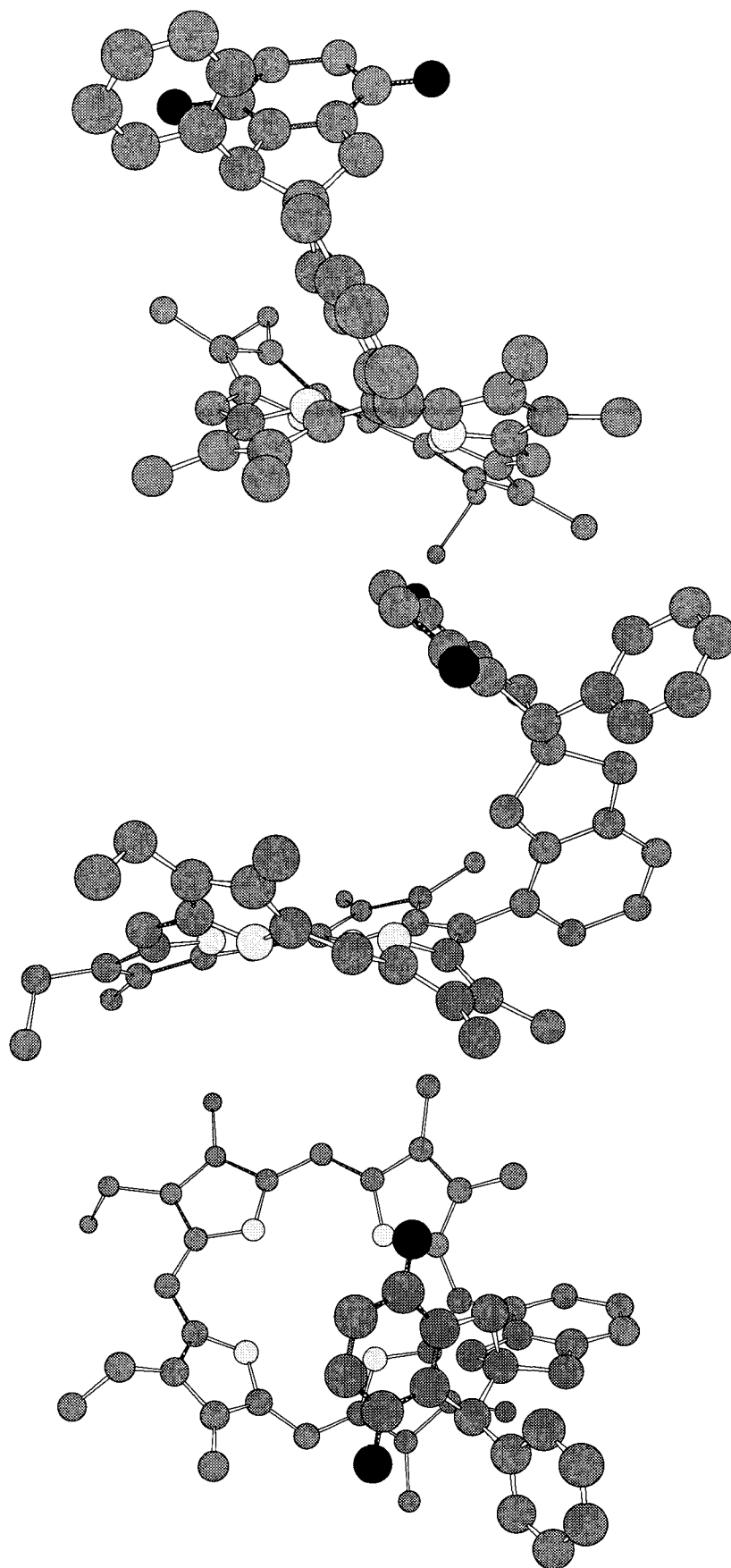
$$\text{path c/path a}=0.04$$

$$\text{path d/path a}=0.01$$

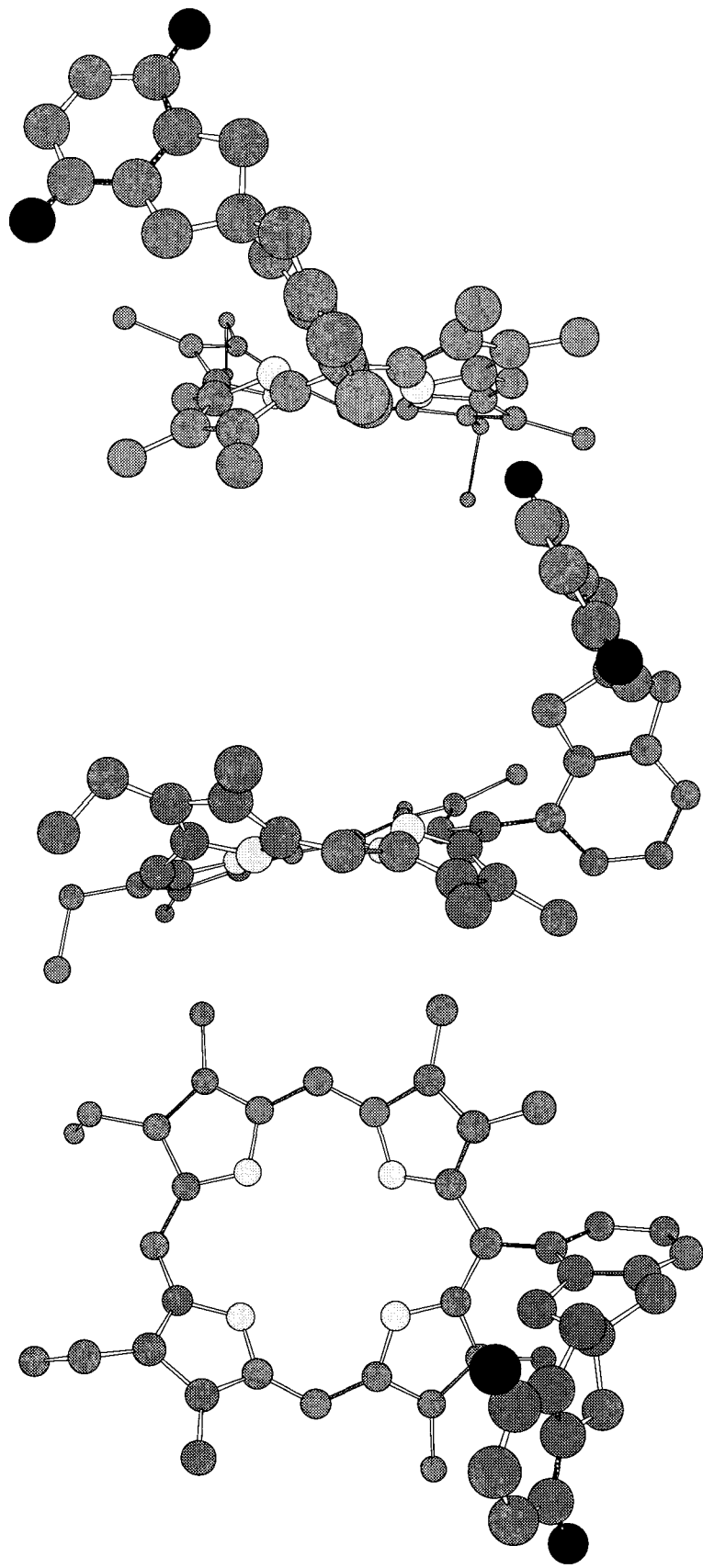
$$\text{path e/path a}=0.004$$

経路b-dには電子移動において挿入されたフェニル基の影響が関与している。もし発色団間のエネルギーや配向などの他の因子が同じであるなら、並行に存在する電子移動過程により**1**は**3**に比べて電子移動速度が約10%速くなるはずである<sup>11)</sup>。表1-1を見ると、フェニル基のない**3**と**1**の $k_a$ の値はほとんど同じである。極性の異なる3つの溶媒について測定を行ったがその速度の差は見られなかった。以上から**1**, **3**では電子移動はスペーサーの結合経由で起こることが分かった。分子内電子移動の「飛び石」としてフェニル基が使われなかった理由として次の2点が挙げられる。

**1**のフェニル基が電子移動に影響を与えなかった理由の一つはフェニル基のLUMOのエネルギーレベルが高いことに起因すると考えられる。それぞれの電位の値はベンゼン(-3.4V vs. SCE)<sup>12)</sup>、ベンゾキノ(-0.4V vs. SCE)の還元電位、及びポルフィリン(0.9V vs. SCE)の酸



**Figure 1-9** Calculation result of 2.



**Figure 1-10** Calculation result of 3.



化電位及びポルフィリンの励起1重項のエネルギー(2.0V vs. SCE)である。すなわち、図1-8に示すように  $P^+ \text{-Ph}^- \text{-Q}$  のエネルギーレベルは  $P^* \text{-Q}$  に比べ2.3eVも高く、この状態が関与した超交換相互作用による機構で電子移動は起こらなかったと結論される。

もう一つの理由として、**1**のフェニル基とベンゾキノン間との相対配置が適切でなかった事が考えられる。先の例に挙げた効率良く空間経由で電子移動を起こす事が可能な固体状態ではポルフィリンやDNA等の  $\pi$  系がface-to-faceで積層している。すなわち、両発色団がほぼ直交した配向をとってp-軌道の最大重なるの得られる平行配置にはなっていないことである。酸化還元対の外側にフェニル基が位置する化合物**2**は両発色団の外側にフェニル基が位置するにもかかわらず**1**や**3**に比べ $k_{ox}$ や $k_{red}$ の値はいくぶん大きくなっている(表1-1)。**2**のポルフィリンとキノンの相対配置を計算した結果、**1**及び**3**と大きな差が無いことがわかった。そこで更に詳細な計算を行った。

Cerius2を用い、MMおよびMD計算を行った。図1-10に示す通り、比較物質**3**ではポルフィリンに結合したスペーサーのフェニル基が傾いていることがわかる。これはサドル型ポルフィリンとして報告されたものに似ている。つまり $\beta$ 位とメソ位に置換基が付いた場合、立体障害が生じポルフィリン平面が崩れる現象である。しかしメソ位に置換基があるのは1個所だけであり、電子スペクトルからも極端にポルフィリン平面が崩れている証拠は得られていない。図に示した絵は再安定状態であり、他のコンフォメーションとはエネルギー的にほとんど差異はなく基本的には平均的にポルフィリンとスペーサーは直交しているものと考えられる。次に**2**の加速効果を検討するために同様に計算を行った(図1-9)。その結果、**3**と同様にポルフィリンとフェニル基を直交させるために導入した3,7位のメチル基の影

響でポルフィリンが歪み、またポルフィリンとフェニル基が直交していないことがわかった。ところがポルフィリンとキノンを結ぶ空間外に存在するフェニル基によりキノンがむしろポルフィリンに正対し、かつ距離が近くなっている事が伺える。つまりモデル3では上から見た図でキノンがポルフィリンポルフィリン面外に出ているかのように伺えるのに対し、ポルフィリンーキノンを結ぶ空間の外にフェニル基が挿入された2ではフェニル基の影響でキノンがポルフィリン上空に押しやられ、ポルフィリンとキノンが正対し、かつ距離が近くなっているかのように見受けられる。ただ、これも3の場合と同様にそれぞれのコンフォメーションの差は余り大きくなく、平均的な位置としてはポルフィリンとキノンはほぼ直交していると考えられる。ポルフィリン環が強く波打っていない証拠として電子スペクトルが他の置換基を持たないポルフィリンと大きな差がないことから明らかである。それゆえこれらの計算結果から、2では距離および配向が電子移動に適した配置になっている可能性が示唆できるが、2の電子移動の加速としての十分な説明はできない。また1または3に比べ2は溶媒の再配向エネルギーが異なっている可能性があるものの、蛍光寿命測定では大きな差がないことから、2において電子移動が加速されたと言えず過渡吸収スペクトル測定での測定誤差範囲であると解釈している。今後これらより発展した化合物を合成することにより、これらの実験結果を説明できる理論ができるものと期待している。

以上、ドナーとアクセプター間にパイ電子系が挿入された化合物を合成し、その電子移動を比較検討することで、介在するパイ電子系としてフェニル基では電子移動に影響を及ぼさないことを明らかにした。

## 1.6 実験

### 測定機器

融点測定はYanaco MP（未補正）を用いた。NMRスペクトルはBruker WM-360、JEOL JNM-EX270、及びJEOL Lamda600を用いた。重クロロホルムを溶媒、テトラメチルシランを内部標準として使用した。MS測定はJEOL DX300、ESCO EMD-05S、SHIMADZU MALDI 1を用いた。IR測定はHITACHI 270-30を用いた。蛍光スペクトル測定はHITACHI 850を用いた。紫外可視吸収スペクトルはShimadzu UV-3100PCを用いた。電気化学測定はBAS CV-50Wを用い、CV及びDPV法で測定を行った。時間分解過渡吸収スペクトルはYG-503C/PTL-10 YAGレーザー及びNd<sup>3+</sup>2倍高調波 色素レーザー Rh-6Gを用いた。蛍光寿命はそれぞれ10<sup>-7</sup>M溶液をチタンサファイアレーザー（ツナミ社製）モードロック2倍高調波の403nmを用いピコ秒時間相関単一光子計数法により測定した。

### 使用溶媒・試薬

THFはベンゾフェノンケチルを用い乾燥させたものを使用した。他の溶媒は市販品をそのまま使用した。

カラムクロマトグラフィーにはMerck社製、Kieselgel60、ワコーゲルC-200または富士シリシア製BW-300を用いた。薄層クロマトグラフィーにはMerck社製TLCプレートシリカゲル60F<sub>254</sub>を用いた。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

### 分子軌道計算

大阪大学産業科学研究所材料解析センターにて、富士通ANCHORシステムを用い計算を行った。

MM、MD計算は大阪府立工業高等専門学校共同教育センター材料科学部門のCerius2を用いた。MM計算のパラメーターはDreidingを用いた。MDはNVEを利用し、初期温度300Kから1000Kに加熱後アニーリングさせ、このサイクルを5回行い、それぞれMMで500回の計算を行い再安定状態とした。

#### 7とフェニルマグネシウムブロミドとの反応

THF(20ml)中、マグネシウム(0.486g, 20mmol)を窒素雰囲気下、少量のヨウ素で活性化させた後、ブロモベンゼン(2.1ml, 20mmol)と反応させフェニルマグネシウムブロミドを合成した。この半量(11ml, 10mmol)をとり、7の溶液(747mg, 20mmol)に氷浴下シリンジを用い20分掛け滴下した。氷浴を取り去り、室温で1時間攪拌後、再び氷浴下で水及び希塩酸を加え、クロロホルムにより抽出を行った。有機相を重曹水で洗浄後、乾燥、溶媒留去し、ベンゼン-酢酸エチル(9:1)を用いたシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。先に溶出したantiアルコール(530mg, 58%)、後より溶出したsynアルコール(360mg, 40%)を得た。

antiアルコール: ベンゼン-ヘキサン(1:1)より再結晶し、無色針状晶を得た。融点155.0-156.0°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 2.14 (d, 1H,  $J=15.8\text{Hz}$ ,  $\text{H}_d$ ), 2.63 (d, 1H,  $J=16.4\text{Hz}$ ,  $\text{H}_e$ ), 2.64 (d, 1H,  $J=16.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_g$ ), 2.97 (d, 1H,  $J=16.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_f$ ), 3.02 (d,  $J=15.8\text{Hz}$ ,  $\text{H}_d$ ), 3.67 (s, 3H, OMe), 3.81 (d, 1H,  $J=16.4\text{Hz}$ ,  $\text{H}_e$ ), 3.82 (s, 3H, OMe), 6.72 (d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 6.77 (d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 6.91-6.96 (m, 2H,  $\text{H}_b$  and  $\text{H}_c$ ), 7.19-7.30 (m, 6H,  $\text{H}_a+\text{H}_j+\text{H}_k+\text{H}_l$ ), IR (nujol)  $3353\text{cm}^{-1}$  (OH). MS (EI) 450, 452 ( $\text{M}^+$ )

synアルコール: ベンゼン-ヘキサン(1:1)より再結晶し、無色針状晶を得た。融点187.0-188.0°C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 2.18 (d, 1H,  $J=16.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 2.64 (d, 1H,  $J=16.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 2.66 (d, 1H,  $J=16.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 2.91 (d, 1H,  $J=16.6\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 2.96 (d, 1H,  $J=15.9\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 3.65 (s, 3H, OMe), 3.81 (s, 3H, OMe), 3.88 (d, 1H,  $J=16.0\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 6.72 (d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 6.76 (d, 1H,  $J=8.7\text{Hz}$ ), 6.96 (t, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 7.07 (d, 1H,  $J=7.7\text{Hz}$ ,  $\text{H}_j$ ), 7.18-7.33 (m, 6H,  $\text{H}_a+\text{H}_h+\text{H}_i+\text{H}_j+\text{H}_k+\text{H}_l$ ) IR (Nujol)  $3523\text{cm}^{-1}$  (OH). Anal. Calcd for  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{Br}$ : C, 66.53; H, 5.14; Br, 17.70%. Found: C, 66.46; H, 5.19; Br, 17.89%.

### アルデヒド9の合成

syn及びantiアルコール(460mg, 1mmol)混合物を4mlの塩化メチレンに溶解させ窒素雰囲気下トリエチルシラン(0.16ml, 1.0mmol)及びトリフロロ酢酸(0.20ml, 2.6mmol)を加えた。室温で3時間攪拌後溶媒留去後クロロホルムに溶解させ、水で洗浄後、乾燥、溶媒留去し、ベンゼン-ヘキサン(1:1)のシリカゲルショートカラムにより精製した。粗生成物(485mg, 86.0%)の8a及び8sをこのまま無水THF(20ml)に溶解させた。ドライアイス-アセトン浴中、3分かけてn-BuLi(1.6M, 1.7ml, 2.7mmol)を滴下した。5分間攪拌後、DMF(3.5ml, 51mmol)を滴下した。1時間攪拌後、室温に戻しさらに1時間攪拌した。塩化アンモニウム水溶液を加えクエンチ後、クロロホルムを用い抽出した。水洗、乾燥、溶媒留去後、オイル状混合物をPLC(Merck 5717)を用いベンゼン-ヘキサンにより分取した。6回の展開後、9a(107mg, 32%)及び9s(63mg, 18%)を厳密に分取した。

9s: ベンゼン-ヘキサン(1:1)より再結晶し、無色針状晶を得た。  
融点 $174.0-175.0^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = 2.9-3.1 (m, 6H), 3.57 (s, 3H, OMe), 3.84 (s, 3H, OMe), 4.19 (s, 1H), 6.66 (d, 1H,  $J=8.4\text{Hz}$ ), 6.74 (d, 1H,

J=8.4Hz), 6.75-6.88 (m, 2H), 7.16-7.20 (m, 3H), 7.31 (t, 1H, J=7.2Hz), 7.42 (d, 1H, J=7.2Hz), 7.64 (d, 1H, J=7.2Hz), 9.96 (s, 1H, CHO). MS (EI) 384 (M<sup>+</sup>)

**9a:** ベンゼン-ヘキサン(1:1)より再結晶し、無色針状晶を得た。  
融点130.0-132.0°C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz)  $\delta$  = 2.53 (d, 1H, J=15.9Hz), 2.63 (d, 1H, J=15.9Hz), 2.96 (d, 1H, J=15.9Hz), 3.01 (d, 1H, J=15.9Hz), 3.32 (d, 1H, J=16.5Hz), 3.39 (d, 1H, J=16.5Hz), 3.58 (s, 3H, OMe), 3.82 (s, 3H, OMe), 4.22 (s, 1H), 6.65 (d, 1H, J=8.7Hz), 6.73 (d, 1H, J=8.7Hz), 6.86 (dd, J=8.0Hz, J'=1.8Hz), 7.18-7.26 (m, 3H), 7.29-7.32 (m, 2H), 7.6-7.7 (m, 1H), 10.09 (s, 1H, CHO). MS (EI) 384 (M<sup>+</sup>)

#### ポルフィリン**4**, **5**の合成

テトラピロール**10** (33.1mg, 0.055mmol)と**9s** (19.2mg, 0.05mmol)をメタノール20mlに溶解させHBr / AcOH (0.2ml)を加えた後、24時間還流させた。重曹水を加えクエンチシクロロホルムを用いて抽出した。水で洗浄後、溶媒留去した。シリカゲルショートカラムで荒く精製した後、トリエチルアミンを微量に含むクロロホルムでPLC (Merck 5745, Whatman PLK-5)で精製し純粋な**4**を得た(18.9mg, 47.0%)。

**4:** 赤紫粉末、融点>300°C (分解)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 360MHz)  $\delta$  = -3.30 (br. s, 2H), 1.8-1.9 (m, 6H), 3.15 (s, 3H, OMe), 3.30 (s, 3H, OMe), 2.8-3.8 (m, 18H), 4.1 (m, 4H), 4.30 (s, 1H), 6.4-6.7 (m, 5H), 7.20-7.50 (m, 2H), 7.5-7.8 (m, 3H), 9.91 (s, 1H), 10.12 (s, 1H), 10.13 (s, 1H). MS (FAB) 805 (M<sup>+</sup>)

#### **5**の合成

4の合成と同様に行った。

5: 赤紫粉末、融点>300℃ (分解)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = -3.30 (br. s, 2H), 1.85 (t, 6H,  $J=7.8\text{Hz}$ ), 2.39 (d, 1H,  $J=16.2\text{Hz}$ ), 2.49 (d, 1H,  $J=16.2\text{Hz}$ ), 2.50 (s, 3H), 2.59 (s, 3H), 2.84 (d, 1H,  $J=15.8\text{Hz}$ ), 2.87 (d, 1H,  $J=15.8\text{Hz}$ ), 2.93 (d, 1H,  $J=16.6\text{Hz}$ ), 3.03 (d, 1H,  $J=16.6\text{Hz}$ ), 3.22 (s, 3H, OMe), 3.50 (s, 3H, OMe), 3.52 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 4.05 (q, 4H,  $J=7.8\text{Hz}$ ), 4.09 (s, 1H), 6.13 (d, 1H,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 6.22 (d, 1H,  $J=8.8\text{Hz}$ ), 6.90-6.95 (m, 2H), 7.2-7.3 (m, 3H), 7.51 (d, 1H,  $J=7.1\text{Hz}$ ), 7.56 (t, 1H,  $J=7.1\text{Hz}$ ), 7.85 (d, 1H,  $J=7.1\text{Hz}$ ), 9.90 (s, 1H), 10.11 (s, 1H), 10.13 (s, 1H). MS (FAB) 805 ( $\text{M}^+$ )

ポルフィリン-キノン1の合成

ドライアイス-アセトン浴下、4 (4.2mg, 0.0052mmol)の塩化メチレン(10ml)溶液に窒素雰囲気下 $\text{BBr}_3$  (0.15ml, 1.6mmol)の2ml塩化メチレン溶液を滴下した。1時間攪拌後、室温に戻しさらに3時間攪拌した。水を加えクエンチ後塩化メチレンで抽出、乾燥後溶媒留去した。これを塩化メチレン5mlに溶解させ、二酸化鉛(0.1g)を加え、室温で2時間攪拌した。粗生成物を展開溶媒として微量のトリエチルアミンを含むクロロホルムを用いPLC (Whatman PLK-5)で精製し1 (4.0mg, 100%)を得た。

1:クロロホルム-ヘキサンで再結晶、赤紫粉末 融点>300℃ (分解)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = -3.30 (br. s, 2H), 1.85 (t, 6H,  $J=7.6\text{Hz}$ ), 2.00 (d, 1H,  $J=17.0\text{Hz}$ ), 2.29 (d, 1H,  $J=17.0\text{Hz}$ ), 2.38 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 2.76 (d, 1H,  $J=18.2\text{Hz}$ ), 3.10 (d, 1H,  $J=18.2\text{Hz}$ ), 3.29 (d, 1H,  $J=15.7\text{Hz}$ ), 3.41 (d, 1H,  $J=15.7\text{Hz}$ ), 3.52 (s, 3H), 3.54 (s, 3H), 3.62 (s,

3H), 3.63 (s,3H), 4.06 (m,4H), 4.23 (s, 1H), 6.4-6.7 (m,5H), 6.56 (d, 1H, J=10.1Hz, quinone), 6.67 (d, 1H, J=10.1Hz, quinone), 7.56 (t, 1H, J=7.3Hz), 7.61 (d, 1H, J=7.3Hz), 7.79 (d, 1H, J=7.3Hz), 9.92 (s, 1H, meso), 10.11 (s, 1H, meso), 10.13, s, 1H, meso). MS (FAB) 777 ( $M^+2$ ).

ポルフィリン-キノン2の合成

2の合成は1の合成と同様に行った。

2:クロロホルム-ヘキサンで再結晶、赤紫粉末 融点>300°C (分解)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 360MHz)  $\delta$  = -3.30(br. s, 2H), 1.86 (t, 6H, J=8.0Hz), 2.3-2.5 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 2.56 (s,3H), 2.7-3.0 (m, 4H), 3.54 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 3.93 (s, 1H), 4.05 (q, 4H, J=8.0Hz), 6.19 (d, 1H, J=10.0Hz, quinone), 6.30 (d, 1H, J=10.0Hz, quinone), 6.9-7.0 (m, 2H), 7.3-7.4 (m, 3H), 7.47 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.58 (t, 1H, J=7.5Hz), 7.9-8.0 (m, 1H), 9.92 (s, 1H, meso), 10.14 (s, 1H, meso), 10.15 (s, 1H, meso). MS (FAB) 777 ( $M^+2$ )

分子軌道計算座標

2の座標 (Protein Data Bank方式)



ATOM	1	C	1_10	1	-3.081	1.073	3.094	1.00	0.00	ATOM	59	H	1_10	1	-5.141	2.664	4.173	1.00	0.00	
ATOM	2	C	1_10	1	-4.450	1.199	2.810	1.00	0.00	ATOM	60	H	1_10	1	-6.388	2.018	3.129	1.00	0.00	
ATOM	3	C	1_10	1	-4.635	0.693	1.516	1.00	0.00	ATOM	61	H	1_10	1	-6.688	1.185	5.436	1.00	0.00	
ATOM	4	N	1_10	1	-3.438	0.325	1.040	1.00	0.00	ATOM	62	H	1_10	1	-5.076	0.452	5.418	1.00	0.00	
ATOM	5	C	1_10	1	-2.489	0.496	1.968	1.00	0.00	ATOM	63	H	1_10	1	-6.344	-0.163	4.338	1.00	0.00	
ATOM	6	C	1_10	1	-1.165	0.065	1.815	1.00	0.00	ATOM	64	H	1_10	1	-8.664	0.261	0.086	1.00	0.00	
ATOM	7	C	1_10	1	-0.473	0.125	0.595	1.00	0.00	ATOM	65	H	1_10	1	-9.186	-0.270	-1.487	1.00	0.00	
ATOM	8	C	1_10	1	0.744	-0.485	0.273	1.00	0.00	ATOM	66	H	1_10	1	-9.325	-2.132	0.123	1.00	0.00	
ATOM	9	C	1_10	1	1.055	-0.078	-1.028	1.00	0.00	ATOM	67	H	1_10	1	-8.122	-2.512	-1.123	1.00	0.00	
ATOM	10	C	1_10	1	0.038	0.801	-1.436	1.00	0.00	ATOM	68	H	1_10	1	-7.599	-1.993	0.495	1.00	0.00	
ATOM	11	N	1_10	1	-0.881	0.858	-0.457	1.00	0.00	ATOM	69	H	1_10	1	-1.912	0.572	4.782	1.00	0.00	
ATOM	12	C	1_10	1	-5.840	0.488	0.828	1.00	0.00	ATOM	70	H	1_10	1	-3.019	1.920	5.062	1.00	0.00	
ATOM	13	C	1_10	1	-5.950	0.435	-0.573	1.00	0.00	ATOM	71	H	1_10	1	-1.571	2.169	4.082	1.00	0.00	
ATOM	14	N	1_10	1	-4.969	0.788	-1.426	1.00	0.00	ATOM	72	H	1_10	1	-7.013	-0.760	-4.520	1.00	0.00	
ATOM	15	C	1_10	1	-5.417	0.698	-2.688	1.00	0.00	ATOM	73	H	1_10	1	-8.502	-0.565	-3.608	1.00	0.00	
ATOM	16	C	1_10	1	-6.730	0.207	-2.661	1.00	0.00	ATOM	74	H	1_10	1	-7.772	0.841	-4.389	1.00	0.00	
ATOM	17	C	1_10	1	-7.082	0.066	-1.313	1.00	0.00	ATOM	75	H	1_10	1	1.662	-2.359	0.620	1.00	0.00	
ATOM	18	C	1_10	1	-4.718	1.140	-3.826	1.00	0.00	ATOM	76	H	1_10	1	2.560	-0.958	1.245	1.00	0.00	
ATOM	19	C	1_10	1	-3.366	1.531	-3.879	1.00	0.00	ATOM	77	H	1_10	1	1.135	-1.556	2.096	1.00	0.00	
ATOM	20	N	1_10	1	-2.398	1.254	-2.989	1.00	0.00	ATOM	78	H	1_10	1	2.767	-1.330	-1.352	1.00	0.00	
ATOM	21	C	1_10	1	-1.216	1.813	-3.329	1.00	0.00	ATOM	79	H	1_10	1	2.941	0.333	-1.901	1.00	0.00	
ATOM	22	C	1_10	1	-2.787	2.311	-4.885	1.00	0.00	ATOM	80	H	1_10	1	1.927	-0.814	-2.811	1.00	0.00	
ATOM	23	C	1_10	1	-0.015	1.615	-2.593	1.00	0.00	ATOM	81	H	1_10	1	-4.299	3.451	-5.835	1.00	0.00	
ATOM	24	C	1_10	1	-5.502	1.745	3.706	1.00	0.00	ATOM	82	H	1_10	1	-2.831	3.287	-6.809	1.00	0.00	
ATOM	25	C	1_10	1	-5.926	0.736	4.796	1.00	0.00	ATOM	83	H	1_10	1	-3.907	1.914	-6.636	1.00	0.00	
ATOM	26	C	1_10	1	-8.388	-0.380	-0.753	1.00	0.00	ATOM	84	H	1_10	1	0.129	2.980	-5.829	1.00	0.00	
ATOM	27	C	1_10	1	-8.351	-1.851	-0.284	1.00	0.00	ATOM	85	H	1_10	1	-1.098	4.246	-5.788	1.00	0.00	
ATOM	28	C	1_10	1	-2.361	1.457	4.329	1.00	0.00	ATOM	86	H	1_10	1	0.004	4.114	-4.455	1.00	0.00	
ATOM	29	C	1_10	1	-7.557	-0.086	-3.856	1.00	0.00	ATOM	87	H	1_10	1	1.627	1.215	-4.688	1.00	0.00	
ATOM	30	C	1_10	1	-1.467	2.577	-4.490	1.00	0.00	ATOM	88	H	1_10	1	3.691	2.370	-5.174	1.00	0.00	
ATOM	31	C	1_10	1	1.567	-1.389	1.111	1.00	0.00	ATOM	89	H	1_10	1	4.518	4.102	-3.679	1.00	0.00	
ATOM	32	C	1_10	1	2.240	-0.497	-1.815	1.00	0.00	ATOM	90	H	1_10	1	1.327	2.971	-0.034	1.00	0.00	
ATOM	33	C	1_10	1	-3.489	2.774	-6.110	1.00	0.00	ATOM	91	H	1_10	1	0.064	3.917	-0.834	1.00	0.00	
ATOM	34	C	1_10	1	-0.556	3.525	-5.180	1.00	0.00	ATOM	92	H	1_10	1	3.572	5.869	-1.737	1.00	0.00	
ATOM	35	C	1_10	1	1.187	2.287	-2.906	1.00	0.00	ATOM	93	H	1_10	1	4.068	4.506	-0.708	1.00	0.00	
ATOM	36	C	1_10	1	1.947	1.952	-4.054	1.00	0.00	ATOM	94	H	1_10	1	424.080	11.416	366.997	1.00	0.00	
ATOM	37	C	1_10	1	3.157	2.620	-4.339	1.00	0.00	ATOM	95	H	1_10	1	1.987	4.320	1.630	1.00	0.00	
ATOM	38	C	1_10	1	3.637	3.625	-3.476	1.00	0.00	ATOM	96	H	1_10	1	0.456	6.139	-1.710	1.00	0.00	
ATOM	39	C	1_10	1	2.892	3.953	-2.329	1.00	0.00	ATOM	97	H	1_10	1	-1.123	7.347	3.804	1.00	0.00	
ATOM	40	C	1_10	1	1.695	3.295	-2.046	1.00	0.00	ATOM	98	H	1_10	1	-2.118	8.359	1.848	1.00	0.00	
ATOM	41	C	1_10	1	1.144	3.759	-0.767	1.00	0.00	ATOM	99	C	1_10	1	3.434	5.907	1.587	1.00	0.00	
ATOM	42	C	1_10	1	1.944	5.074	-0.432	1.00	0.00	ATOM	100	C	1_10	1	4.303	5.159	2.464	1.00	0.00	
ATOM	43	C	1_10	1	3.245	4.925	-1.291	1.00	0.00	ATOM	101	C	1_10	1	5.539	5.717	2.914	1.00	0.00	
ATOM	44	C	1_10	1	2.136	5.282	1.125	1.00	0.00	ATOM	102	C	1_10	1	5.886	7.033	2.472	1.00	0.00	
ATOM	45	C	1_10	1	0.962	6.110	1.475	1.00	0.00	ATOM	103	C	1_10	1	5.053	7.807	1.603	1.00	0.00	
ATOM	46	C	1_10	1	0.386	6.700	0.347	1.00	0.00	ATOM	104	C	1_10	1	3.821	7.234	1.163	1.00	0.00	
ATOM	47	C	1_10	1	1.122	6.335	-0.865	1.00	0.00											
ATOM	48	C	1_10	1	0.422	6.344	2.759	1.00	0.00											
ATOM	49	C	1_10	1	-0.713	7.171	2.883	1.00	0.00											
ATOM	50	C	1_10	1	-1.293	7.763	1.741	1.00	0.00											
ATOM	51	C	1_10	1	-0.743	7.537	0.462	1.00	0.00											
ATOM	52	O	1_10	1	-1.264	8.073	-0.544	1.00	0.00											
ATOM	53	O	1_10	1	0.934	5.826	3.778	1.00	0.00											
ATOM	54	H	1_10	1	-3.291	-0.064	0.164	1.00	0.00											
ATOM	55	H	1_10	1	-0.700	-0.320	2.637	1.00	0.00											
ATOM	56	H	1_10	1	-6.680	0.349	1.390	1.00	0.00											
ATOM	57	H	1_10	1	-5.270	1.259	-4.677	1.00	0.00											
ATOM	58	H	1_10	1	-2.532	0.709	-2.199	1.00	0.00											

CONNECT	1	2	5	28	CONNECT	36	35	37	87	CONNECT	71	28
CONNECT	2	1	3	24	CONNECT	37	36	38	88	CONNECT	72	29
CONNECT	3	2	4	12	CONNECT	38	37	39	89	CONNECT	73	29
CONNECT	4	3	5	54	CONNECT	39	38	40	43	CONNECT	74	29
CONNECT	5	1	4	6	CONNECT	40	35	39	41	CONNECT	75	31
CONNECT	6	5	7	55	CONNECT	41	40	42	90 91	CONNECT	76	31
CONNECT	7	6	8	11	CONNECT	42	41	43	44 47	CONNECT	77	31
CONNECT	8	7	9	31	CONNECT	43	39	42	92 93	CONNECT	78	32
CONNECT	9	8	10	32	CONNECT	44	42	45	95 99	CONNECT	79	32
CONNECT	10	9	11	23	CONNECT	45	44	46	48	CONNECT	80	32
CONNECT	11	7	10		CONNECT	46	45	47	51	CONNECT	81	33
CONNECT	12	3	13	56	CONNECT	47	42	46	96	CONNECT	82	33
CONNECT	13	12	14	17	CONNECT	48	45	49	53	CONNECT	83	33
CONNECT	14	13	15		CONNECT	49	48	50	97	CONNECT	84	34
CONNECT	15	14	16	18	CONNECT	50	49	51	98	CONNECT	85	34
CONNECT	16	15	17	29	CONNECT	51	46	50	52	CONNECT	86	34
CONNECT	17	13	16	26	CONNECT	52	51			CONNECT	87	36
CONNECT	18	15	19	57	CONNECT	53	48			CONNECT	88	37
CONNECT	19	18	20	22	CONNECT	54	4			CONNECT	89	38
CONNECT	20	19	21	58	CONNECT	55	6			CONNECT	90	41
CONNECT	21	20	23	30	CONNECT	56	12			CONNECT	91	41
CONNECT	22	19	30	33	CONNECT	57	18			CONNECT	92	43
CONNECT	23	10	21	35	CONNECT	58	20			CONNECT	93	43
CONNECT	24	2	25	59 60	CONNECT	59	24			CONNECT	95	44
CONNECT	25	24	61	62 63	CONNECT	60	24			CONNECT	96	47
CONNECT	26	17	27	64 65	CONNECT	61	25			CONNECT	97	49
CONNECT	27	26	66	67 68	CONNECT	62	25			CONNECT	98	50
CONNECT	28	1	69	70 71	CONNECT	63	25			CONNECT	99	44 100 104
CONNECT	29	16	72	73 74	CONNECT	64	26			CONNECT	100	99 101
CONNECT	30	21	22	34	CONNECT	65	26			CONNECT	101	100 102
CONNECT	31	8	75	76 77	CONNECT	66	27			CONNECT	102	101 103
CONNECT	32	9	78	79 80	CONNECT	67	27			CONNECT	103	102 104
CONNECT	33	22	81	82 83	CONNECT	68	27			CONNECT	104	99 103
CONNECT	34	30	84	85 86	CONNECT	69	28					
CONNECT	35	23	36	40	CONNECT	70	28					

### 3の座標

ATOM	1	C	3_10	1	-5.611	2.491	-1.588	1.00	0.00	ATOM	18	C	3_10	1	-1.310	6.038	2.770	1.00	0.00
ATOM	2	C	3_10	1	-6.360	3.320	-0.678	1.00	0.00	ATOM	19	C	3_10	1	-0.419	5.185	2.175	1.00	0.00
ATOM	3	C	3_10	1	-5.420	4.333	-0.343	1.00	0.00	ATOM	20	N	3_10	1	-0.423	4.595	0.953	1.00	0.00
ATOM	4	N	3_10	1	-4.241	4.045	-0.973	1.00	0.00	ATOM	21	C	3_10	1	0.624	3.807	0.808	1.00	0.00
ATOM	5	C	3_10	1	-4.299	3.061	-1.809	1.00	0.00	ATOM	22	C	3_10	1	0.793	4.801	2.780	1.00	0.00
ATOM	6	C	3_10	1	-3.283	2.651	-2.669	1.00	0.00	ATOM	23	C	3_10	1	0.952	2.926	-0.275	1.00	0.00
ATOM	7	C	3_10	1	-1.921	2.592	-2.426	1.00	0.00	ATOM	24	C	3_10	1	-7.766	3.161	-0.305	1.00	0.00
ATOM	8	C	3_10	1	-0.915	2.487	-3.371	1.00	0.00	ATOM	25	C	3_10	1	-8.637	4.363	-0.810	1.00	0.00
ATOM	9	C	3_10	1	0.311	2.751	-2.789	1.00	0.00	ATOM	26	C	3_10	1	-5.875	7.764	2.504	1.00	0.00
ATOM	10	C	3_10	1	0.074	2.850	-1.379	1.00	0.00	ATOM	27	C	3_10	1	-6.106	8.926	1.442	1.00	0.00
ATOM	11	N	3_10	1	-1.251	2.748	-1.228	1.00	0.00	ATOM	28	C	3_10	1	-6.138	1.306	-2.301	1.00	0.00
ATOM	12	C	3_10	1	-5.445	5.579	0.325	1.00	0.00	ATOM	29	C	3_10	1	-3.024	8.459	3.651	1.00	0.00
ATOM	13	C	3_10	1	-4.480	6.070	1.198	1.00	0.00	ATOM	30	C	3_10	1	1.352	3.824	1.977	1.00	0.00
ATOM	14	N	3_10	1	-3.232	5.632	1.382	1.00	0.00	ATOM	31	C	3_10	1	-1.193	2.265	-4.769	1.00	0.00
ATOM	15	C	3_10	1	-2.595	6.350	2.306	1.00	0.00	ATOM	32	C	3_10	1	1.641	2.997	-3.418	1.00	0.00
ATOM	16	C	3_10	1	-3.432	7.326	2.757	1.00	0.00	ATOM	33	C	3_10	1	1.436	5.308	4.024	1.00	0.00
ATOM	17	C	3_10	1	-4.660	7.033	2.191	1.00	0.00	ATOM	34	C	3_10	1	2.652	3.127	2.406	1.00	0.00

ATOM	35	C	3_10	1	2.169	2.363	-0.474	1.00	0.00	ATOM	69	H	3_10	1	-5.375	0.958	-2.946	1.00	0.00	
ATOM	36	C	3_10	1	3.379	3.079	-0.755	1.00	0.00	ATOM	70	H	3_10	1	-7.026	1.503	-2.852	1.00	0.00	
ATOM	37	C	3_10	1	4.598	2.545	-0.989	1.00	0.00	ATOM	71	H	3_10	1	-6.298	0.550	-1.629	1.00	0.00	
ATOM	38	C	3_10	1	4.737	1.132	-0.795	1.00	0.00	ATOM	72	H	3_10	1	-3.297	9.366	3.237	1.00	0.00	
ATOM	39	C	3_10	1	3.612	0.382	-0.491	1.00	0.00	ATOM	73	H	3_10	1	-3.547	8.362	4.591	1.00	0.00	
ATOM	40	C	3_10	1	2.337	0.969	-0.373	1.00	0.00	ATOM	74	H	3_10	1	-1.992	8.473	3.958	1.00	0.00	
ATOM	41	C	3_10	1	1.232	-0.084	-0.299	1.00	0.00	ATOM	75	H	3_10	1	-1.642	3.163	-5.250	1.00	0.00	
ATOM	42	C	3_10	1	2.081	-1.394	-0.511	1.00	0.00	ATOM	76	H	3_10	1	-0.326	2.039	-5.348	1.00	0.00	
ATOM	43	C	3_10	1	3.585	-1.020	-0.192	1.00	0.00	ATOM	77	H	3_10	1	-2.003	1.624	-4.837	1.00	0.00	
ATOM	44	C	3_10	1	1.846	-2.018	-1.926	1.00	0.00	ATOM	78	H	3_10	1	1.993	3.994	-3.100	1.00	0.00	
ATOM	45	C	3_10	1	0.769	-2.969	-1.652	1.00	0.00	ATOM	79	H	3_10	1	1.494	3.262	-4.486	1.00	0.00	
ATOM	46	C	3_10	1	0.654	-3.286	-0.312	1.00	0.00	ATOM	80	H	3_10	1	2.363	2.144	-3.230	1.00	0.00	
ATOM	47	C	3_10	1	1.692	-2.558	0.502	1.00	0.00	ATOM	81	H	3_10	1	0.953	6.134	4.458	1.00	0.00	
ATOM	48	C	3_10	1	0.107	-3.675	-2.670	1.00	0.00	ATOM	82	H	3_10	1	1.413	4.531	4.726	1.00	0.00	
ATOM	49	C	3_10	1	-0.887	-4.631	-2.264	1.00	0.00	ATOM	83	H	3_10	1	2.462	5.590	3.812	1.00	0.00	
ATOM	50	C	3_10	1	-1.101	-4.845	-0.873	1.00	0.00	ATOM	84	H	3_10	1	3.518	3.556	1.945	1.00	0.00	
ATOM	51	C	3_10	1	-0.296	-4.215	0.135	1.00	0.00	ATOM	85	H	3_10	1	2.935	3.355	3.488	1.00	0.00	
ATOM	52	O	3_10	1	-0.591	-4.535	1.323	1.00	0.00	ATOM	86	H	3_10	1	2.713	2.033	2.207	1.00	0.00	
ATOM	53	O	3_10	1	0.310	-3.561	-3.846	1.00	0.00	ATOM	87	H	3_10	1	3.197	4.047	-0.897	1.00	0.00	
ATOM	54	H	3_10	1	-3.366	4.510	-0.875	1.00	0.00	ATOM	88	H	3_10	1	5.464	3.051	-1.251	1.00	0.00	
ATOM	55	H	3_10	1	-3.680	2.392	-3.578	1.00	0.00	ATOM	89	H	3_10	1	5.729	0.761	-0.810	1.00	0.00	
ATOM	56	H	3_10	1	-6.327	6.042	0.218	1.00	0.00	ATOM	90	H	3_10	1	0.633	0.155	-1.129	1.00	0.00	
ATOM	57	H	3_10	1	-0.990	6.448	3.671	1.00	0.00	ATOM	91	H	3_10	1	0.590	-0.033	0.684	1.00	0.00	
ATOM	58	H	3_10	1	-1.096	4.686	0.276	1.00	0.00	ATOM	92	H	3_10	1	3.841	-1.260	0.851	1.00	0.00	
ATOM	59	H	3_10	1	-8.187	2.242	-0.583	1.00	0.00	ATOM	93	H	3_10	1	4.197	-1.556	-0.899	1.00	0.00	
ATOM	60	H	3_10	1	-7.745	3.196	0.801	1.00	0.00	ATOM	94	H	3_10	1	245.095	33.193	211.215	1.00	0.00	
ATOM	61	H	3_10	1	-8.708	4.265	-1.880	1.00	0.00	ATOM	95	H	3_10	1	1.517	-1.220	-2.627	1.00	0.00	
ATOM	62	H	3_10	1	-8.429	5.390	-0.378	1.00	0.00	ATOM	96	H	3_10	1	1.297	-2.194	1.442	1.00	0.00	
ATOM	63	H	3_10	1	-9.643	4.195	-0.381	1.00	0.00	ATOM	97	H	3_10	1	-1.463	-5.124	-2.991	1.00	0.00	
ATOM	64	H	3_10	1	-6.721	7.008	2.565	1.00	0.00	ATOM	98	H	3_10	1	-1.794	-5.525	-0.570	1.00	0.00	
ATOM	65	H	3_10	1	-5.935	8.271	3.451	1.00	0.00	ATOM	99	H	3_10	1	2.694	-2.585	-2.267	1.00	0.00	
ATOM	66	H	3_10	1	-5.921	10.001	1.861	1.00	0.00	ATOM	100	H	3_10	1	2.521	-3.279	0.662	1.00	0.00	
ATOM	67	H	3_10	1	-5.494	8.965	0.520	1.00	0.00	ATOM	101	H	3_10	1	244.560	33.490	211.003	1.00	0.00	
ATOM	68	H	3_10	1	-7.150	8.816	1.067	1.00	0.00											

CONNECT	2	1	3	24	CONNECT	24	2	25	59	60	CONNECT	46	45	47	51	
CONNECT	3	2	4	12	CONNECT	25	24	61	62	63	CONNECT	47	42	46	96	100
CONNECT	4	3	5	54	CONNECT	26	17	27	64	65	CONNECT	48	45	49	53	
CONNECT	5	1	4	6	CONNECT	27	26	66	67	68	CONNECT	49	48	50	97	
CONNECT	6	5	7	55	CONNECT	28	1	69	70	71	CONNECT	50	49	51	98	
CONNECT	7	6	8	11	CONNECT	29	16	72	73	74	CONNECT	51	46	50	52	
CONNECT	8	7	9	31	CONNECT	30	21	22	34		CONNECT	52	51			
CONNECT	9	8	10	32	CONNECT	31	8	75	76	77	CONNECT	53	48			
CONNECT	10	9	11	23	CONNECT	32	9	78	79	80	CONNECT	54	4			
CONNECT	11	7	10		CONNECT	33	22	81	82	83	CONNECT	55	6			
CONNECT	12	3	13	56	CONNECT	34	30	84	85	86	CONNECT	56	12			
CONNECT	13	12	14	17	CONNECT	35	23	36	40		CONNECT	57	18			
CONNECT	14	13	15		CONNECT	36	35	37	87		CONNECT	58	20			
CONNECT	15	14	16	18	CONNECT	37	36	38	88		CONNECT	59	24			
CONNECT	16	15	17	29	CONNECT	38	37	39	89		CONNECT	60	24			
CONNECT	17	13	16	26	CONNECT	39	38	40	43		CONNECT	61	25			
CONNECT	18	15	19	57	CONNECT	40	35	39	41		CONNECT	62	25			
CONNECT	19	18	20	22	CONNECT	41	40	42	90	91	CONNECT	63	25			
CONNECT	20	19	21	58	CONNECT	42	41	43	44	47	CONNECT	64	26			
CONNECT	21	20	23	30	CONNECT	43	39	42	92	93	CONNECT	65	26			
CONNECT	22	19	30	33	CONNECT	44	42	45	95	99	CONNECT	66	27			
CONNECT	23	10	21	35	CONNECT	45	44	46	48		CONNECT	67	27			

CONECT 1 2 5 28  
CONECT 68 27  
CONECT 69 28  
CONECT 70 28  
CONECT 71 28  
CONECT 72 29  
CONECT 73 29  
CONECT 74 29  
CONECT 75 31  
CONECT 76 31  
CONECT 77 31  
CONECT 78 32

CONECT 79 32  
CONECT 80 32  
CONECT 81 33  
CONECT 82 33  
CONECT 83 33  
CONECT 84 34  
CONECT 85 34  
CONECT 86 34  
CONECT 87 36  
CONECT 88 37  
CONECT 89 38

CONECT 90 41  
CONECT 91 41  
CONECT 92 43  
CONECT 93 43  
CONECT 94 101  
CONECT 95 44  
CONECT 96 47  
CONECT 97 49  
CONECT 98 50  
CONECT 99 44  
CONECT 100 47  
CONECT 101 94

## 1.7 結論

第1章ではドナーとアクセプター間にパイ電子系としてのフェニル基が挿入された系を合成し、その電子移動を調べた。その結果、フェニル基程度のパイ電子系では電子移動に関与しないことを明らかにした。

## 参考文献

- 1) 三木邦夫, J. Deisenhofer, and H. Michel, 蛋白質核酸酵素, **34**, 2 (1989).
- 2) Y. Sakata, H. Tsue, Y. Goto, S. Misumi, T. Asahi, S. Nishikawa, T. Okada, and N. Mataga, *Chem. Lett.*, **1991**, 1307-1310.
- 3) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.*, **27**, 18 (1994).
- 4) J. R. Miller, *New J. Chem.*, **11**, 83 (1987).
- 5) D. N. Beratan, J. N. Betts, and J. N. Onuchic, *Science*, **252**, 1285 (1991).
- 6) A. Kuki, and P. G. Wolynes, *Science*, **236**, 1647 (1987).
- 7) M. Tanaka, H. Yoshida, and M. Ogasawara, *J. Phys. Chem.*, **95**, 955 (1991).
- 8) C. J. Murphy, M. R. Arkin, Y. Jenkins, N. D. Ghatlia, S. H. Bossmann, N. J. Turro, and J. K. Barton, *Science*, **262**, 1025 (1993).
- 9) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox, and H. -L. Pan, *Nature*, **353**, 736 (1991).
- 10) J. M. Lawson, M. N. Paddon-Row, W. Schuddelboom, J. M. Warman, A. H. A. Clayton, and K. P. Ghiggino, *J. Phys. Chem.*, **97**, 13099 (1993).
- 11) V. V. Borovkov, A. Ishida, S. Takamuku, and Y. Sakata, *Chem. Lett.*, **1993**, 145.
- 12) J. Mortensen and J. Heinze, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **23**, 84 (1984).

## 第2章

### 二個のC<sub>60</sub>を有するポルフィリンの合成と 光誘起電子移動

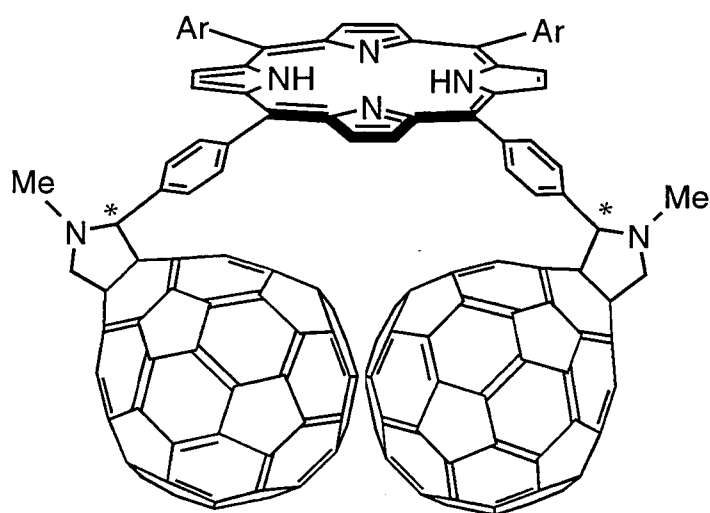
#### 2.1 序論

生体系において電子移動に関与する色素群はタンパク質中に固定されている。したがって、ドナー、アクセプターの近傍にはアミノ酸残基のπ電子系や双極子が存在し、これが電子移動に関与していると考えられる。本章では電子移動に及ぼす環境の影響を調べる一環として、ドナー・アクセプター連結系の近傍にもう一個のアクセプターが存在している場合について検討した。ドナーとしてはポルフィリンを、アクセプターとしてはC<sub>60</sub>を選んだ。C<sub>60</sub>をアクセプターとして選択したのは、1) サイズが大きい（直径約10 Å）、2) ベンゾキノンに匹敵する電子受容能を持つ（-0.5V vs. SCE）、3) C<sub>60</sub>は電荷分離に向かう電子移動を加速し、電荷再結合に向かう電子移動（逆電子移動）を減速する性質を持つ、などの理由からである。C<sub>60</sub>の存在は1970年現豊橋技術科学大学大澤教授によって初めて予言され、Crotoらによって単離・同定された。このC<sub>60</sub>を代表とするフラーレンは単にその形状が美しいだけでなく種々の特異な性質を持ち合わせている。そのため特に材料科学の分野においてもあらゆる材料に適用しやすい点からフラーレンの化学は近年急速に発展してきた<sup>1)</sup>。

フラーレンは電子受容体や増感剤として光化学や光物性研究に用いられてきた<sup>2)</sup>。電子写真感光体としての検討は具体的に行われている。Wangは光電導性高分子であるポリビニールカルバゾール(PVK)の中にC<sub>60</sub>を数%混ぜることにより良好な感光特性が現れることを報告している<sup>3)</sup>。すでに本研究室ではC<sub>60</sub>による光誘起電子移動

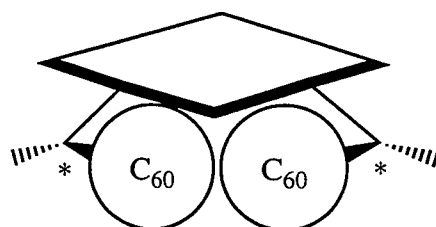
の加速と特異的に小さな再配向エネルギーに起因する電荷再結合の減速効果について報告してきた<sup>4)</sup>。

なかでもC<sub>60</sub>の特異的に小さな再配向エネルギーによる光誘起電子移動の加速効果と電荷再結合の減速効果が注目を集めている。光合

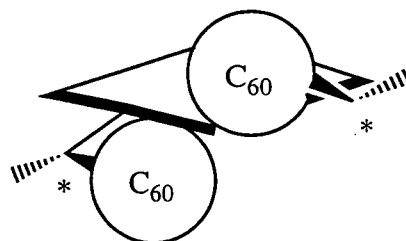


**11**

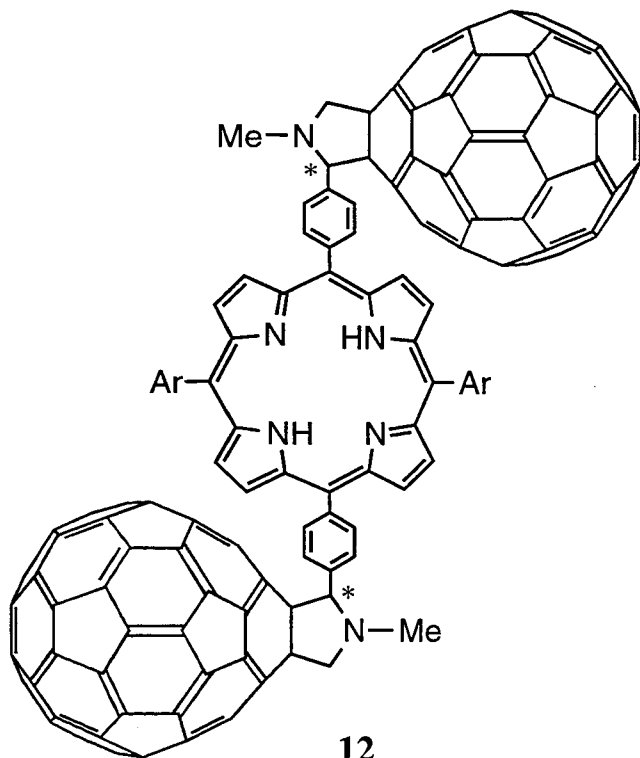
Ar=3,5-(*t*-Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



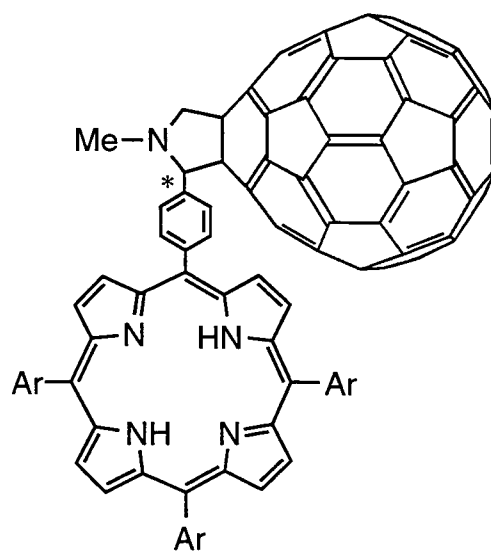
**11m**: meso-form  
for major conformer



**11r**: racemic-form  
for major conformer



**12**



**13**

**Scheme 2-1**

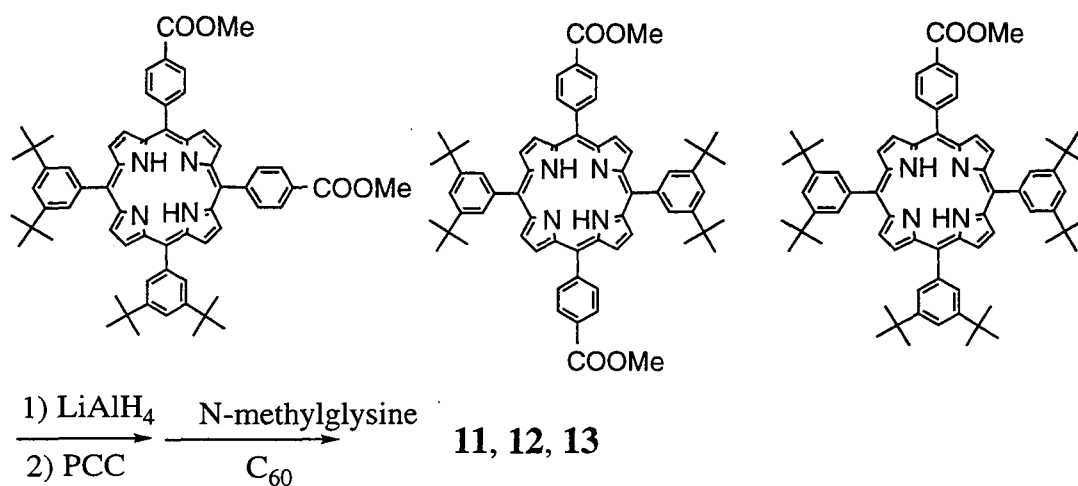


成の電子移動では多段階の「前向き」の電子移動過程が「後向き」よりも圧倒的に早い事が知られている。そこでモデル化合物中にC<sub>60</sub>をアクセプターとして導入すると、逆電子移動がほとんど観測されないことより生体系に近い挙動を起こすことが期待される。

そこで今回筆者らは次のような分子設計を行った。ポルフィリン-C<sub>60</sub>系に余分にもう一つのC<sub>60</sub>が近くに存在する系**11**と遠くに存在する系**12**とを設計し、余分のC<sub>60</sub>が存在しない系**13**と電子移動の容易さを比較検討した。近年C<sub>60</sub>をアクセプターとする電子移動系が多く合成されてきたが、ドナーと結合したC<sub>60</sub>は多くの報告があるが2個以上のC<sub>60</sub>がアクセプターとして結合した例の報告はない。そこで筆者は光誘起電子移動の基礎的な研究としてポルフィリンにC<sub>60</sub>が2個結合したポルフィリン-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>を合成し、その物性を検討した。また筆者の公表論文の発表後、他のポルフィリン-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>系が報告された<sup>5)</sup>。

## 2.2 合成

化合物**11**及び**12**は既知の二官能性ポルフィリンから導いた（スキーム2-2）。溶解度を上げる目的で3,5-位に*t*-ブチル基を2個導入したベンズアルデヒドおよび*p*-ホルミル安息香酸メチル、ピロールをア



**Scheme 2-2**

ドラー法によりカップリング後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによりシス及びトランス置換ポルフィリンを分離した。

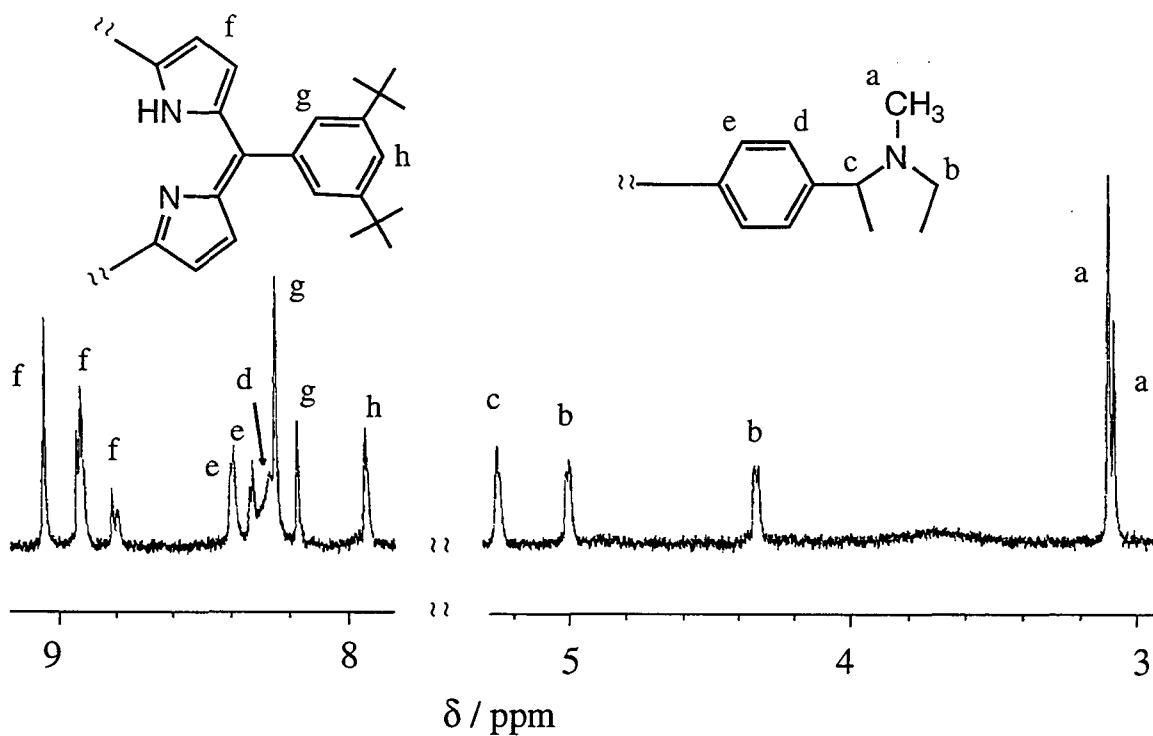
常法に従いそれぞれのポルフィリンを水素化リチウムアルミニウムでエステルを還元、PCCで酸化し二置換アルデヒドを得た。比較物質としてエステルを1個有するポルフィリンから5位にアルデヒドを1個有するポルフィリンを合成した。これをMagginiらの方法に従いN-メチルグリシン及びC<sub>60</sub>と共にトルエン中で還流し<sup>6)</sup>、カラムクロマトグラフィーにより反応混合物をアルデヒドが2個残った原料ポルフィリン及びアルデヒドが1個残りC<sub>60</sub>が1個結合したものと目的化合物を分離した。目的化合物の詳細な分離については2.3で詳しく述べる。同様にポルフィリンにアルデヒドが1個結合した原料よりC<sub>60</sub>が1個結合した**13**の合成を行った。

目的化合物**11**, **12**及び**13**の構造はそれぞれは<sup>1</sup>H-NMR及びMSスペクトルによって確認した。**13**の親ピーク (M / Z 1726) はMALDI-TOF-MSでは観測されたが、シス体**11**及びトランス体**12**の場合に2個のC<sub>60</sub>骨格が脱離したフラグメントによるピークとC<sub>60</sub>を示す720のピークが検出された。

### 2.3 結果及び考察

ピロリジン環に不斉炭素があり、**11**、**12**には光学活性部位が2ヶ所存在するため、メソ体とラセミ体が存在するが、これらを分取用薄層クロマトグラフィーにより分離した。TLC上でR<sub>f</sub>値の高い成分と低い成分に分けた。キラルカラムHPLC(Regis Whelk-01 SS)を用いた分析によって高い成分にはピークが1本しかないことからこれをmeso体と決め、低い成分には2本のピークが見られたのでこれをラセミ体と構造決定した。それぞれラセミはr、メソはmと付記する。

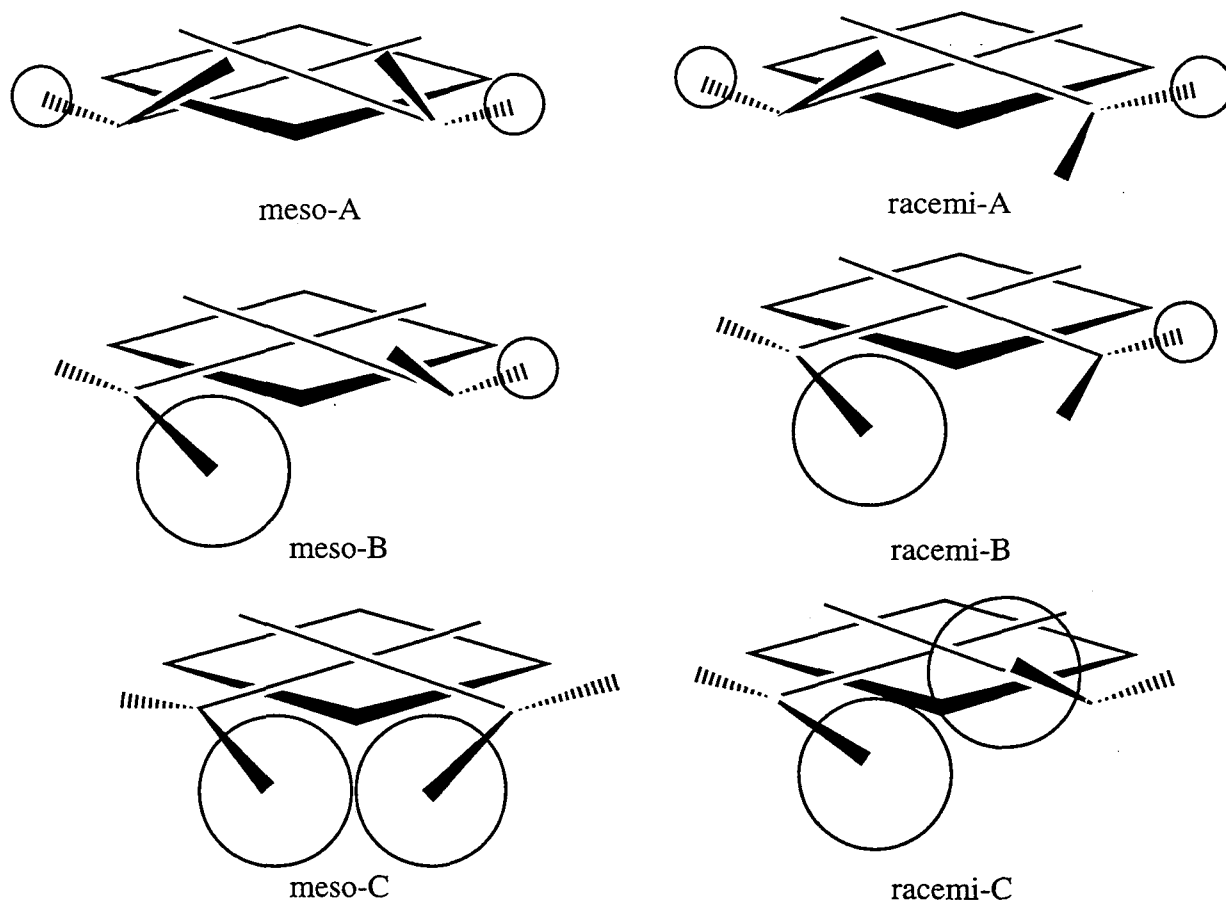
このラセミ体を室温で二硫化炭素溶媒中、<sup>1</sup>H NMR測定したがピー



**Figure 2-1** 600 MHz  $^1\text{H}$  NMR of **11r** (110 °C) in *o*-dichlorobenzene- $d_4$ .

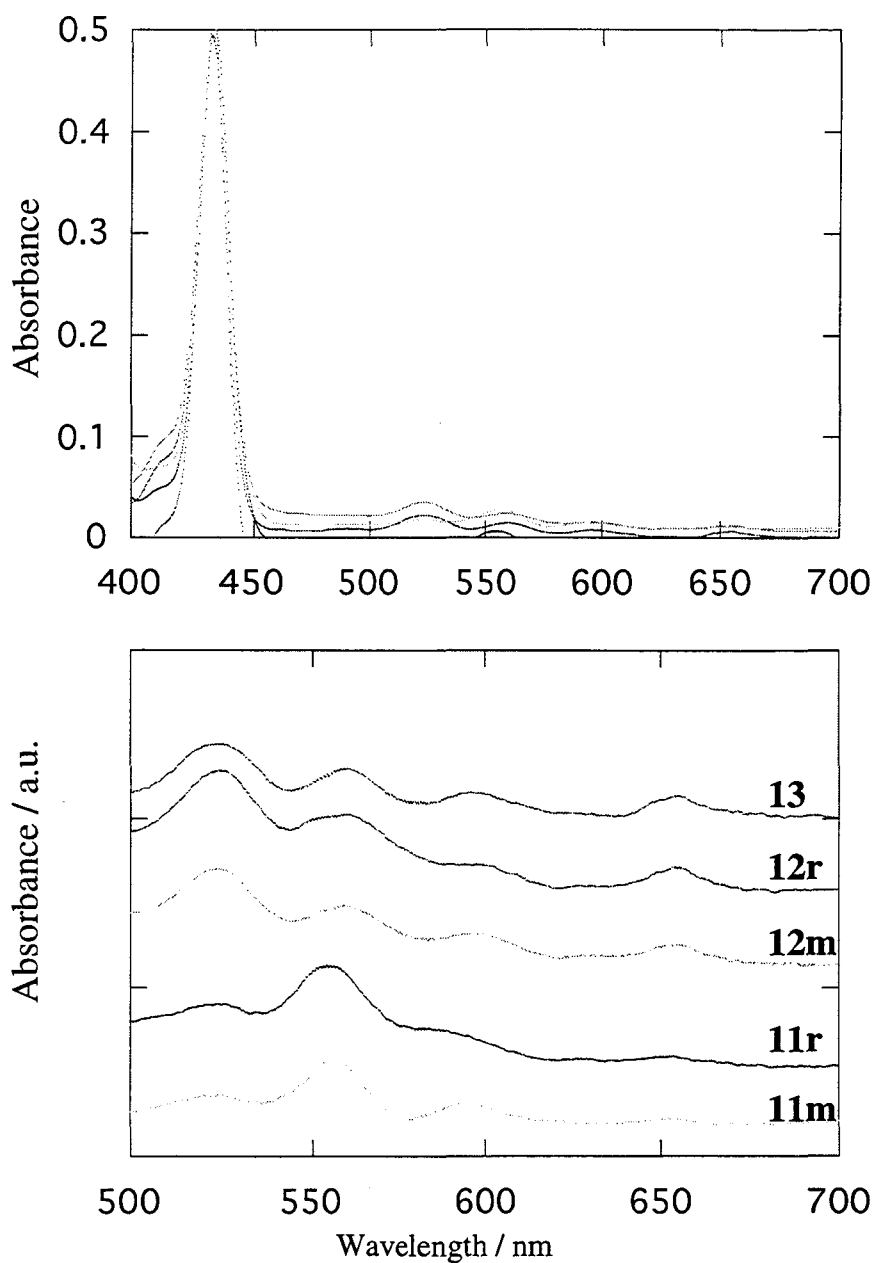
クがブロードで帰属できなかつた。そこで*o*-ジクロロベンゼン- $d_4$ を用い温度可変NMR測定を行った。低温では二硫化炭素溶媒と同様にブロードニングしていたが、110°C付近でピークがシャープになった(図2-1)。NMRの結果を解析すると単離した化合物にもかかわらず、a, e, f, gにおいてそれぞれの積分比が約3:1に分離している事がわかつた。

この結果より110°Cにおいてこの化合物は平衡混合物であることがわかつた。さて、ここで考えられうるすべての異性体をスキーム2-3に挙げた。ラセミ体の場合の例を挙げると、平面構造を持つポルフィリンに対して $\text{C}_{60}$ の存在しうる位置として、ラセミ体にはA, B, Cの3種のフェニレン軸回りの回転異性体が存在する。立体障害や $\text{C}_{60}$ 同士の相互作用を考えると異性体A, B間の回転平衡はかなり自由度を持つと考えられる。それに対し、異性体Cは $\text{C}_{60}$ 同士が相互作用した場合、異性体Bへ異性化は遅いと予想される。110°CのNMRのシグ



**Scheme 2-3**

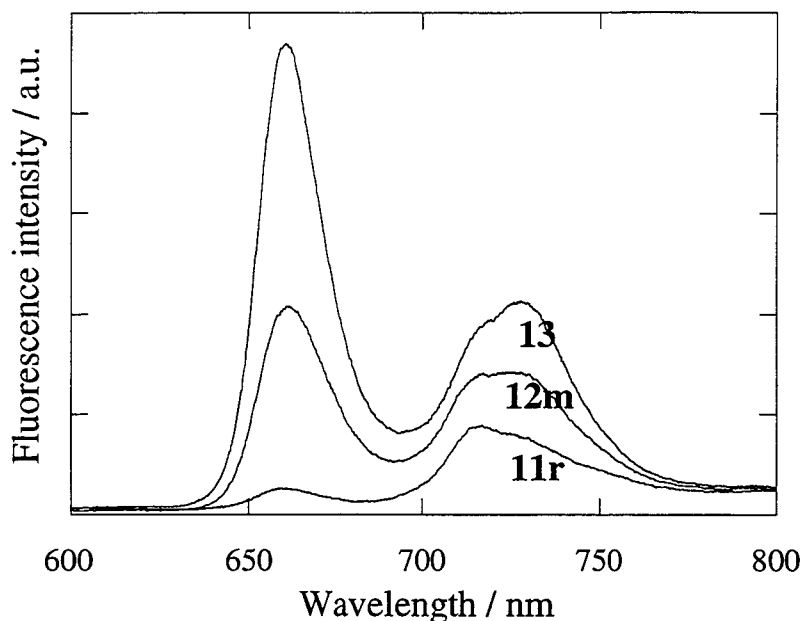
ナル群は3:1の比で2種類の化学種の存在を示している。NMRスペクトルにおける主成分は以下の理由から回転異性体Cと考えられる。すなわちAあるいはBでは $C_{60}$ 骨格がプロトンa, e, f, gに接近しうるので磁気異方性効果を受け、高磁場にシフトしたと解釈できる。この結果はCACHeによる分子力場計算結果からも支持され、 $C_{60}$ 同士はファンデルワールス半径内で接触していることが計算から示され $C_{60}$ 同士の相互作用が強いことがわかった。興味あることに同様の回転異性化は室温でも溶液中半日で一部起こる。この回転異性体を含む混合物はTLC上では2つ見られた。また同様にメソ体でも回転異性体が存在する。従って、先に詳細に述べなかったがメソ体とラセミ体を分離する前の反応混合物が4つのTLCスポットがあることが理解で



**Figure 2-2** Absorption Spectra of **11r**, **11m**, **12r**, **12m**, and **13** in  $\text{CS}_2$ . Expanded data on Y-axis were an arbitrary unit (below).

きた。

トランス異性体**12**ではシスのような回転異性体は存在せず、TLC上では2スポットで、それぞれメソ及びラセミ体であることが分かっ

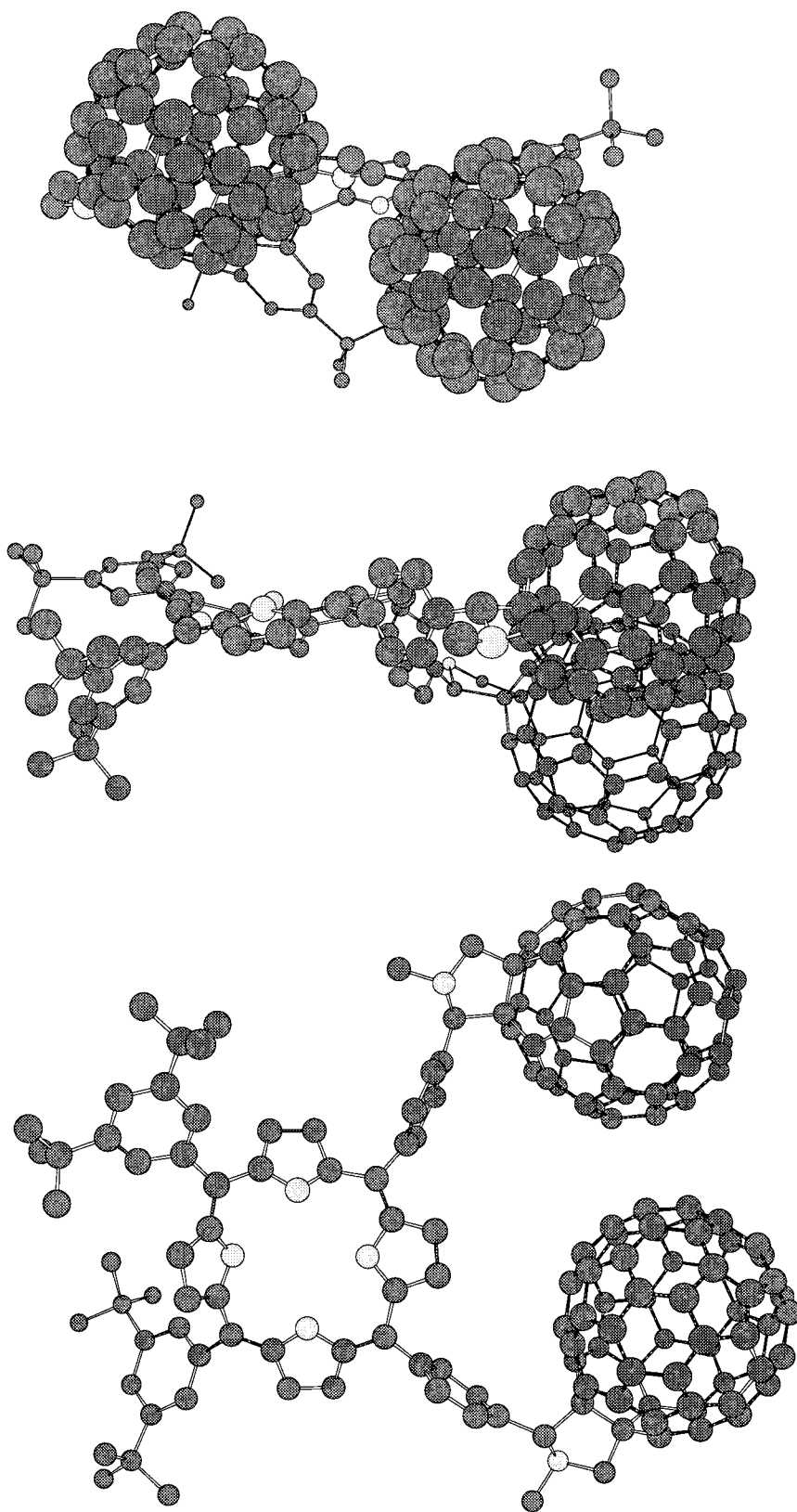


**Figure 2-3** Fluorescence spectra of **11r**, **12m**, and **13** excited at 420 nm in CS<sub>2</sub>.

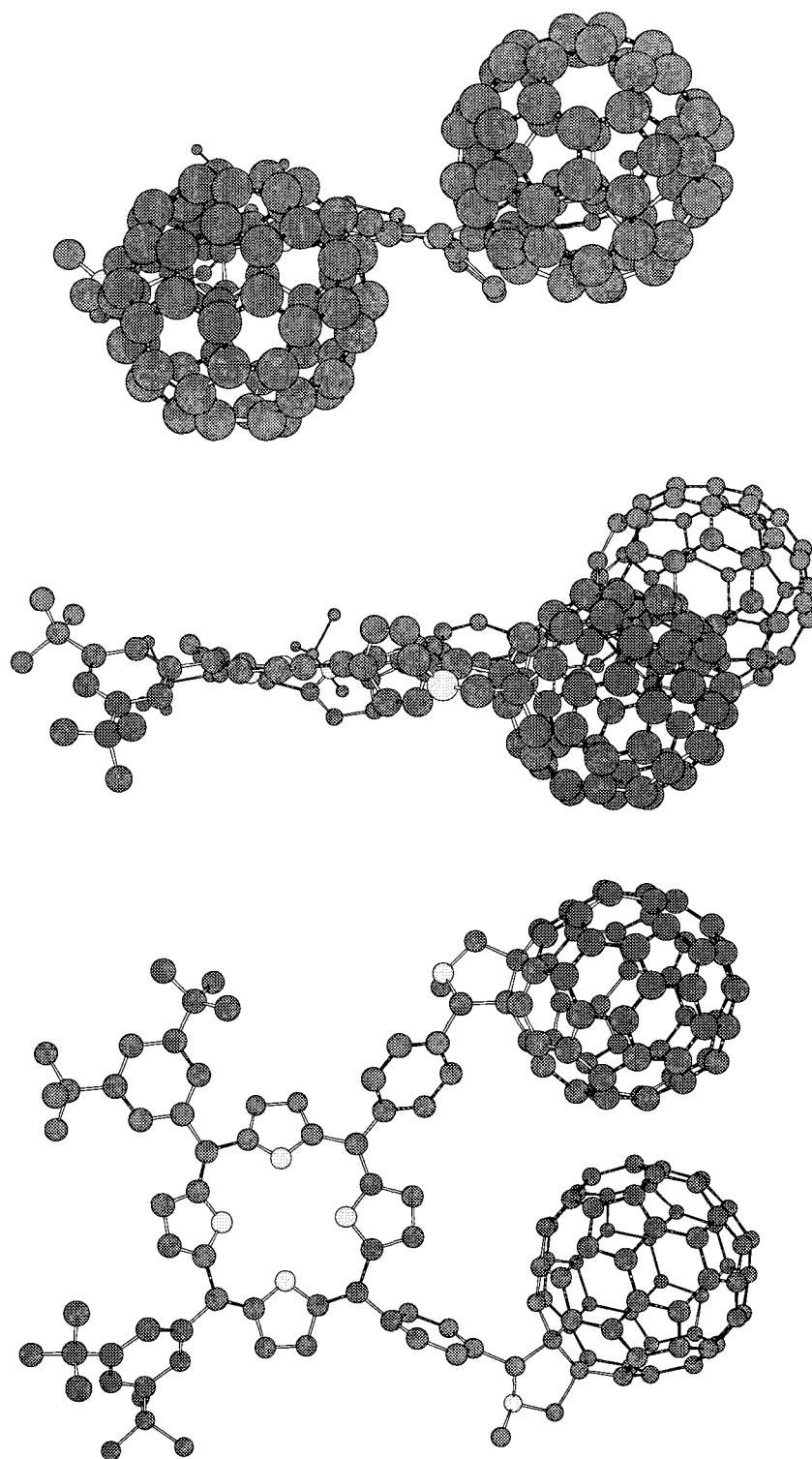
た。構造式から予想される通り溶解度が悪く<sup>13</sup>C-NMR及びその他のNMRの測定はできなかった。

シス体**11**は溶液中、異性化するため光物性測定は平衡混合物で行った。二硫化炭素溶液中**11-13**の紫外可視吸収スペクトル測定を行った。ソーレー帯及びQバンドの吸収ピーク位置はそれぞれほぼ同じであったが、Qバンドの相対強度が**11r**, **11m**とも著しく異なっていた(図2-2)。つまりポルフィリンの0-0バンド及び0-1バンドに相当するピーク高さが逆転し、また約10nmほど短波長シフトしている。これはC<sub>60</sub>同士の相互作用によりポルフィリンの基底状態のエネルギー状態が変化したことを示しており、回転異性体Cが主となっていることの証拠にもなった。

**11-13**の蛍光スペクトルは二硫化炭素溶媒を用いSoret帯の吸光度を基準にして濃度を調節し、Soret帯を励起させ測定した。参照化合



**Figure 2-4** Calculation result of **11r**. (Absolute configuration: R,R)



**Figure 2-5** Calculation result of **11m**. (Absolute configuration: R,S)



物**13**ではアクセプターを持たない tetrakis (3,5-di-*tert*-butylphenyl) porphyrin に比べ相対強度が0.02となり消光された。これはポルフィリンの1重項励起状態からC<sub>60</sub>に効率良く電子移動が起こり消光されたものである。**11r**, **11m**, **12r**, **12m**のそれぞれの蛍光強度は**13**に比べさらに小さくなっている。図2-3に示したように**11**は**12**, **13**と比べて極端にピーク形状が異なりピーク的位置もシフトしている。このような変化は**11**が励起状態においても発色団間に何らかの相互作用があることを示している。これを確認するためMM、MDによる分子軌道計算を行った。**11r**, **11m**とも最安定状態として巧妙にコンフォメーションを変化させながらC<sub>60</sub>どうしが約3Å付近のところで固定して収束し、先のモデルに挙げたCの形をとることがわかった。この事はC<sub>60</sub>どうしの相互作用が強いことを示しており、一般的なC<sub>60</sub>の性質と合致している。また安定化の途中、C<sub>60</sub>が適切な配置を取る過程で常にポルフィリンが波打っていることがわかった。溶液中でC<sub>60</sub>を結合するフェニレン軸回りの回転異性体が存在することはNMRおよびTLCの結果から示したが、この計算結果からもサイズの大きなC<sub>60</sub>が回転し、その過程においてポルフィリン環に歪みを与えることからわかった。その結果、電子スペクトルのQバンドの吸収波長や強度が他の比較物質と違うことから納得できた。**11**及び**12**は二硫化炭素また他の溶媒に対する溶解度が悪かったので酸化還元電位や蛍光寿命などその他の測定は行えなかった。

以上をまとめると、

1. ポルフィリンにC<sub>60</sub>を2個結合させた新規な化合物を合成できた。
2. ポルフィリンの5,15-位（トランス）にC<sub>60</sub>が2個結合した系では1つの場合に比べ蛍光消光が単に2倍になるだけであるが、5,10-位（シス）にC<sub>60</sub>が2個結合した系では隣接したC<sub>60</sub>同士の相互作用によってポルフィリンπ系に著しい影響を与えることが電子スペクトル及

び蛍光スペクトルの考察より明らかになった。

3. cis体では立体的に有利と思われる回転異性体A, BよりもC<sub>60</sub>どうしが近接したCの異性体の方がC<sub>60</sub>間の相互作用のために安定であることがわかった。

以上、このことより、**11r,11m**において近傍に存在するもう一個のC<sub>60</sub>発色団が電子移動を加速していることが明らかになった。

## 2.4 実験

### 測定機器

NMRスペクトルはBruker WM-360、JEOL JNM-EX270、及びJEOL Lamda600を用いた。重クロロホルムを溶媒、テトラメチルシランを内部標準として使用した。また1,2-ジクロロベンゼン-d<sub>4</sub>を温度可変NMR用溶媒として用いた。MS測定はSHIMADZU MALDI 1を用いた。蛍光スペクトル測定はHITACHI 850を用いた。紫外可視吸収スペクトルはShimadzu UV-3100PCを用いた。

### 使用溶媒・試薬

THFはベンゾフェノンケチルを用い乾燥させたものを使用した。他の溶媒は市販品をそのまま使用した。

カラムクロマトグラフィーにはMerck社製、Kieselgel 60、ワコーゲルC-200または富士シリシア製BW-300を用いた。薄層クロマトグラフィーにはMerck社製TLCプレートシリカゲル60F<sub>254</sub>を用いた。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。キラルカラムHPLC(Regis Whelk-01 SS)は市販のものをそのまま用い、展開溶媒はトルエンを用いた。

## 分子軌道計算

MM、MD計算は大阪府立工業高等専門学校共同教育センター材料科学部門のCerius2を用いた。MM計算のパラメーターはDreidingを用いた。MDはNVEを利用し、初期温度300Kから1000Kに加熱後アニーリングさせ、このサイクルを5回行い、それぞれMMで500回の計算を行い再安定状態とした。

## *cis*-ポルフィリン-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>11の合成

4-ホルミル安息香酸メチル、3,5-ジ-*tert*-ブチルベンズアルデヒド及びピロールをプロピオン酸中加熱還流し、カラムにより精製し、5,10及び5,15置換ポルフィリンを単離精製した。それぞれをLiAlH<sub>4</sub>で還元、PCCで酸化し、5,10及び5,15アルデヒド体と導いた。

この*cis*アルデヒド(108mg, 0.12mmol)及びC<sub>60</sub>(216mg, 0.30mmol), ザルコシン(178mg, 2.0mmol)を150mlのトルエンに溶解させ、12時間加熱還流させた。TLC上、原料の消失が確認された後、不溶性成分(300mg)をろ過、赤色溶液を濃縮後シリカゲルカラムにより精製した。不溶性成分を二硫化炭素で抽出したものと、粗生成物を合わせ、ヘキサン-ベンゼン(9:1)を流し、C<sub>60</sub>25mgを回収した。ベンゼン100%を流し、赤色溶液を得た後、二硫化炭素:ベンゼン(8:2)のカラムによりポルフィリン-(C<sub>60</sub>)<sub>2</sub>の成分を得た。

これをTLC(シリカ厚さ0.25mm)を用い分取した。二硫化炭素に溶解させ、板4枚にチャージし、二硫化炭素:クロロホルム(9:1)で展開させた。大多数は原点に残ったもののRf0.72, 0.64, 0.58, 0.43の4成分があることを確認した。下の2点はテーリングのため分けられなかったので抽出後再TLCを試みた。精製するごとにほとんどがシリカ上またはシリカに吸着されたまま抽出できなかった。1及び3番目の成分29mg、2及び4番目の成分を40.0mg単離できた。それぞれの成分は

エバポレーターによる濃縮中に異性化するため単離は不能であった。

**11r(major):**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90 °C)  $\delta$  = -2.53 (s, 2H), 1.54 (s, 18H), 3.10 (s, 6H), 4.31 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz), 4.99 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz), 5.24 (s, 2H), 7.94 (br.m, 2H), 8.24(s, 4H), 8.26(br.m, 2H), 8.40 (d, 2H,  $J=7.0$  Hz), 8.82 (br.m, 2H), 8.92 (br.m, 4H), 9.04 (br.m, 2H). MALDI-TOF-MS 926 ( $\text{M}+\text{H}^+(\text{C}_{60})_2$ ), 720 ( $\text{C}_{60}$ ).

**11r(minor):**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90 °C)  $\delta$  = -2.53 (s, 2H), 1.54 (s, 18H), 3.08 (s, 6H), 4.31 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz), 4.99 (d, 2H,  $J=7.9$  Hz), 5.23 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 8.17 (s, 4H), 8.26 (br.m, 2H), 8.32 (d, 2H,  $J=7.0$  Hz), 8.82 (br.m, 2H), 8.92 (br.m, 4H), 9.04 (br.m, 2H). MALDI-TOF-MS 926 ( $\text{M}+\text{H}^+(\text{C}_{60})_2$ ), 720 ( $\text{C}_{60}$ ).

**11m (major):**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90 °C)  $\delta$  = -2.53 (s, 2H), 1.54 (s, 18H), 3.10 (s, 6H), 4.34 (d, 2H,  $J=9.1$  Hz), 5.00 (d, 2H,  $J=9.1$  Hz), 5.27 (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 8.17 (s, 4H), 8.33(br.d, 4H), 8.40(br.d, 4H), 8.82(br.m, 2H), 8.92(br.m, 4H), 9.04(br.m, 2H).

**11m (minor):**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90 °C)  $\delta$  = -2.54 (s, 18H), 3.08 (s, 6H), 4.34 (d, 2H,  $J=9.1$  Hz), 5.00 (d, 2H,  $J=9.1$  Hz), 5.27 (s, 2H), 7.93 (s, 2H), 8.17 (s, 4H), 8.33(br.d, 4H), 8.40(br.d, 4H), 8.82(br.m, 2H), 8.94(br.m, 4H), 9.06(br.m, 2H). MALDI-TOF-MS 926 ( $\text{M}+\text{H}^+(\text{C}_{60})_2$ ), 720 ( $\text{C}_{60}$ ).

#### *trans*-ポルフィリン-( $\text{C}_{60}$ )<sub>2</sub>**12**の合成

*trans*アルデヒド(53mg, 0.06mmol)、 $\text{C}_{60}$ (120mg, 0.15mmol)、ザルコシン(90mg, 1mmol)をトルエン200mlに溶解させ、12時間加熱還流させた。主生成物はトルエンに不溶性なので溶媒留去後、二硫化炭素に溶解させ、二硫化炭素100%分画より $\text{C}_{60}$ (55mg)を回収した。二硫化炭素:クロロホルム(8:2)で分離し、その後のフラクションより $\text{C}_{60}$

が1つついた成分(25mg, 17%)を得た。二硫化炭素:クロロホルム(85:15)のTLCにより分取し、Rf 0.41のメソ体(2.5mg)と0.36のラセミ体(7.5mg)を得た。大部分はTLCの原点に残るか、シリカから抽出できないものばかりなので収率を求めるのは困難である。

**12r:**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90°C)  $\delta = -2.52(\text{s}, 2\text{H}), 1.51(\text{s}, 18\text{H}), 3.10(\text{s}, 6\text{H}), 4.33(\text{d}, 2\text{H}, J=8.1\text{Hz}), 4.99(\text{d}, 2\text{H}, J=8.1\text{Hz}), 5.26(\text{s}, 2\text{H}), 7.91(\text{s}, 2\text{H}), 8.17(\text{s}, 4\text{H}), 8.27(\text{d}, 4\text{H}, J=8.4\text{Hz}), 8.34(\text{d}, 4\text{H}, J=8.4\text{Hz}), 8.81(\text{br.d}, 4\text{H}), 8.95(\text{d}, 4\text{H}, J=4.8\text{Hz}), \text{MALDI-TOF-MS } 926 (\text{M}+\text{H}^+(\text{C}_{60})_2), 720 (\text{C}_{60}). **12m:**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90°C)  $\delta = -2.52(\text{s}, 2\text{H}), 1.51(\text{s}, 18\text{H}), 3.10(\text{s}, 6\text{H}), 4.33(\text{d}, 2\text{H}, J=8.4\text{Hz}), 4.99(\text{d}, 2\text{H}, J=8.4\text{Hz}), 5.25(\text{s}, 2\text{H}), 7.92(\text{s}, 2\text{H}), 8.17(\text{s}, 4\text{H}), 8.28(\text{br.d}, 4\text{H}), 8.34(\text{d}, 4\text{H}, J=7.7\text{Hz}), 8.81(\text{br.d}, 4\text{H}), 8.95(\text{d}, 4\text{H}, J=4.8\text{Hz}) \text{MALDI-TOF-MS } 926 (\text{M}+\text{H}^+(\text{C}_{60})_2), 720 (\text{C}_{60}).$$

#### ポルフィリン- $\text{C}_{60}$ **13**の合成

ポルフィリン-アルデヒド(19.6mg, 0.02mmol)と  $\text{C}_{60}$ (21.6mg, 0.03mmol)及びザルコシン(17.8mg, 0.2mmol)をトルエン30mlに溶解させ、8時間加熱還流させた。シリカゲルカラムによりヘキサン:ベンゼン(7:3)フラクションより  $\text{C}_{60}$ 原料を回収し、ヘキサン:ベンゼン(5:5)フラクションより**13**を、原料アルデヒド(6.4mg)を得た。**13**はクロロホルム-メタノールにより再結晶し赤紫結晶(24mg, 69%)を得た。

**13:**  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, *o*-dichlorobenzene- $d_4$ , 90°C)  $\delta = -2.42 (\text{s}, 2\text{H}), 1.51 (\text{s}, 27\text{H}), 3.10 (\text{s}, 3\text{H}), 4.32 (\text{d}, 1\text{H}, J=8.5 \text{ Hz}), 4.99 (\text{d}, 1\text{H}, J=8.5 \text{ Hz}), 5.25 (\text{s}, 1\text{H}), 7.93 (\text{s}, 3\text{H}), 8.18 (\text{s}, 6\text{H}), 8.27 (\text{d}, 2\text{H}, J=7.6 \text{ Hz}),$

8.35 (d, 2H, J=7.6 Hz), 8.82 (d, 2H, J=4.8 Hz), 8.92 (s, 4H), 8.96 (d, 2H, J=4.8 Hz). MALDI-TOF-MS 1726 (M+H<sup>+</sup>), 1006 (M+H<sup>+</sup>-C<sub>60</sub>).

## 2.5 結論

第2章ではドナー・アクセプター連結化合物としてのポルフィリン・ $C_{60}$ 化合物にもう一つの $C_{60}$ を近傍あるいは遠隔位に位置した化合物を合成し、電子移動に及ぼす効果について検討した。その結果、 $C_{60}$ が近接した位置にあるものでは電子移動が加速することを明らかにした。

## 参考文献

- 1) The Chemistry of the Fullerene, ed by A. Hirsche, George Thieme Verlag, Stuttgart (1994).
- 2) C. S. Foote, *Top. Curr. Chem.*, **169**, 347 (1994).
- 3) Y. Wang, *Nature*, **356**, 583 (1992).
- 4) H. Imahori, K. Hagiwara, M. Aoki, T. Akiyama, S. Taniguchi, T. Okada, M. Shirakawa, and Y. Sakata, *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 545 (1996).
- 5) J. F. Nierengarten, L. Oswald, and J. F. Nicoud, *Chem. Commun.*, **1998**, 1545.
- 6) M. Maggini, G. Scorrano, and M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9798 (1993).

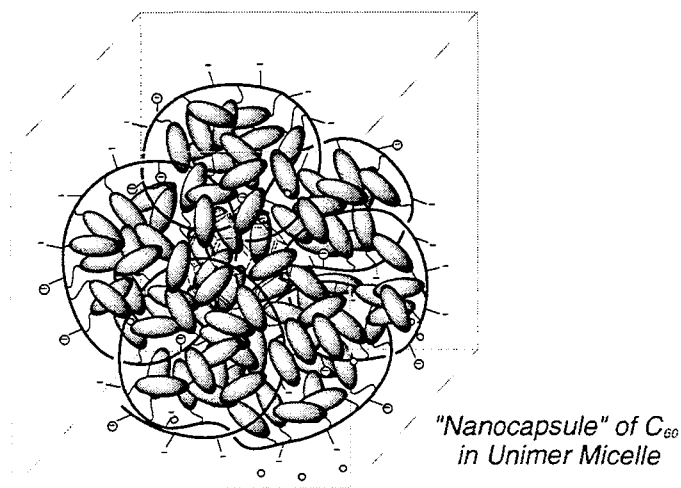


# 第3章

## シクロドデシル基とスルホン酸基を有する ユニマー中での発色団の挙動

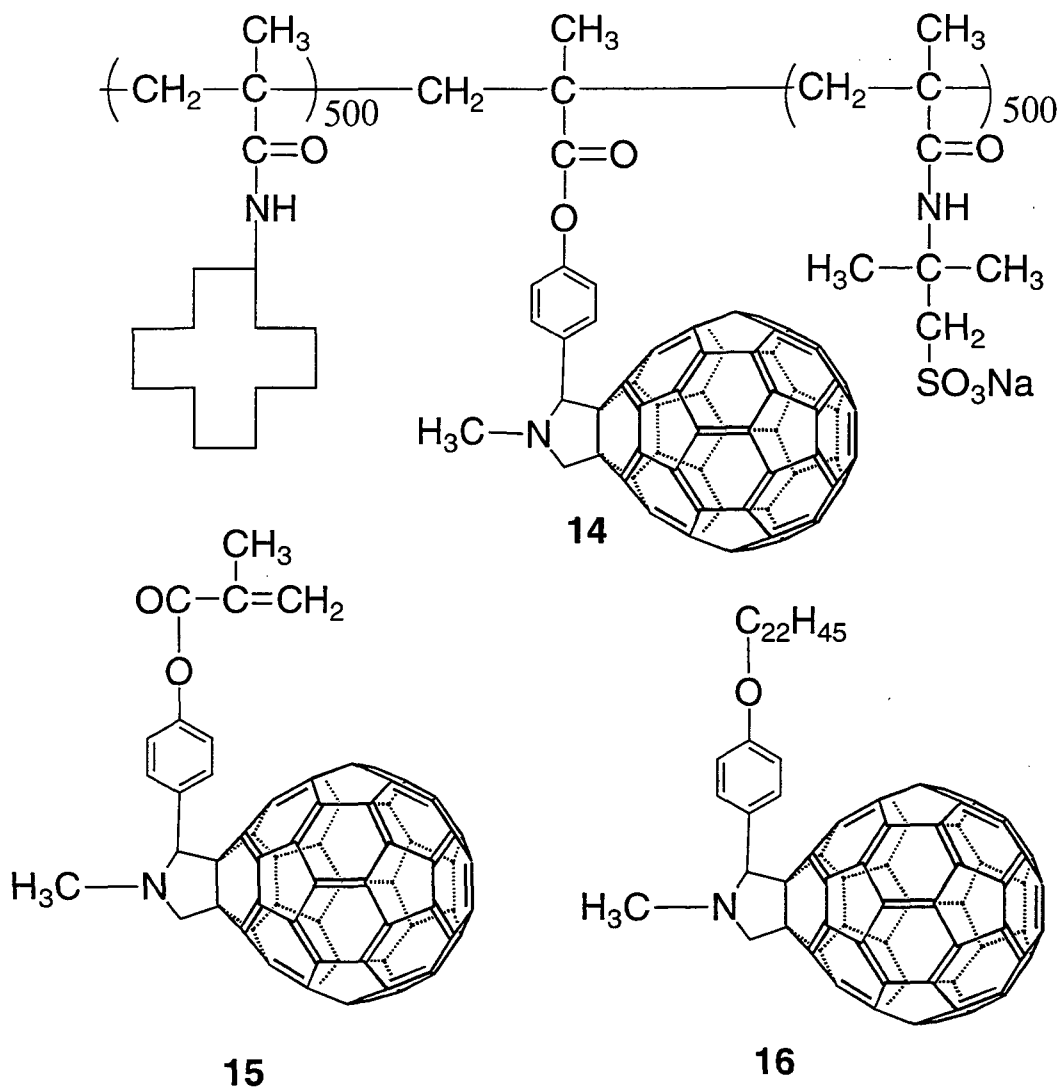
### 3.1 序論

本章では溶媒のゆらぎや可動性が電子移動に及ぼす影響についてモデル系を構築して検討した。近年、疎水基と親水基の両方を持ったポリマー中での発色団の挙動についての研究が進んでいる。シクロドデシル基とスルホン酸基とを1:1の割合で含むビニルポリマーは水中で疎水部を中央に、親水部を外側に向けて球状の形状を持つユニマーを形成し、内部の疎水部は極めて可動性が少ないことが知られている。これらのポリマー（ユニマー）中では中心となる発色団に疎水基が自己集合化し、水溶液中で孤立した微小空間を作ることが報告されてきた。森島らはこの立体圧縮の強いポリマー内で亜鉛ポルフィリンが室温中で燐光を発することを報告している<sup>1)</sup>。またこのポリマーは水溶液であるにもかかわらず、ポリマー内部はヘキサン-ベンゼン程度の極性的であると報告されている<sup>2)</sup>。光合成反



Scheme 3-1

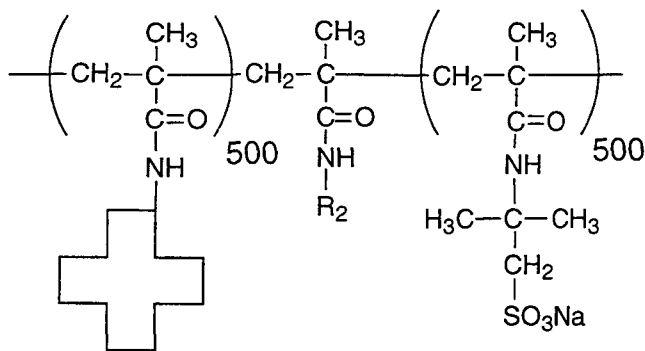
応中心もタンパク質ポリマー内に固定されていることから、溶媒との直接の接触のないこの環境を利用することにより、疑似的にタンパク質内部に近い環境を作り出すことができると考えられる。この



**Scheme 3-2**

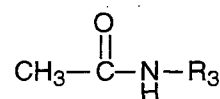
ように溶媒との直接の接触のない環境は生体系におけるチラコイド膜タンパクに覆われた光合成反応中心と類似している。

前章までで述べた通り多くの化学者によって光合成初期過程の光誘起電子移動プロセス解明の研究が進められてきた。特にその中でもポルフィリン-アクセプター連結化合物を合成し、その電子移動過程を測定されている例が最も多い。しかしそれらの多くは有機溶媒中で測定されており、実際の生体系の電子移動とは多いに異なる。実際の植物中では発色団が巧みにタンパク中に取り込まれており、巧妙な配置をしている。これらタンパク中に囲まれた光合成反応中



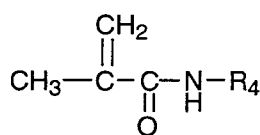
17:  $R_2 = \text{Im-P(Zn)}$

18:  $R_2 = \text{P(Zn)}$



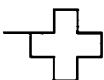
19:  $R_3 = \text{Im-P(Zn)}$

20:  $R_3 = \text{P(Zn)}$

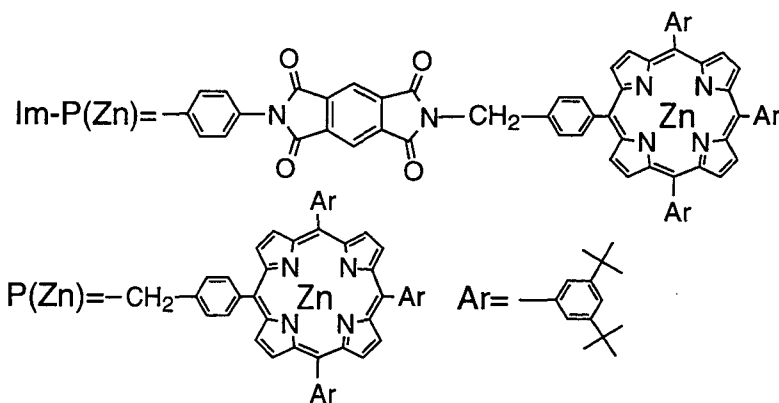


21:  $R_4 = \text{Im-P(Zn)}$

22:  $R_4 = \text{P(Zn)}$

23:  $R_4 =$  

24:  $R_4 =$   $\text{---} \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{SO}_3\text{Na}$



### Scheme 3-3

心の「場の効果」と電子移動の相関を見積もるのは大変難しい。光合成モデル化合物の電子移動測定は多くのものが有機溶媒中で行われており、電子移動における電荷分離及び電荷再結合の速度は溶媒の双極子モーメントに依存する。この溶媒による「再配向エネルギー」が光誘起電子移動に大きく影響を与えている。これらの効果は Boltonらによって精力的に研究が行われており、溶媒による「場の効果」はほぼ解明されている<sup>3)</sup>。

光合成反応中心周辺は水からなる体液中で覆われているが、発色団はタンパク質で覆われているために極性は水ほど高くはないと考えられている。その観点からこれまでの多くのモデル化合物は有機

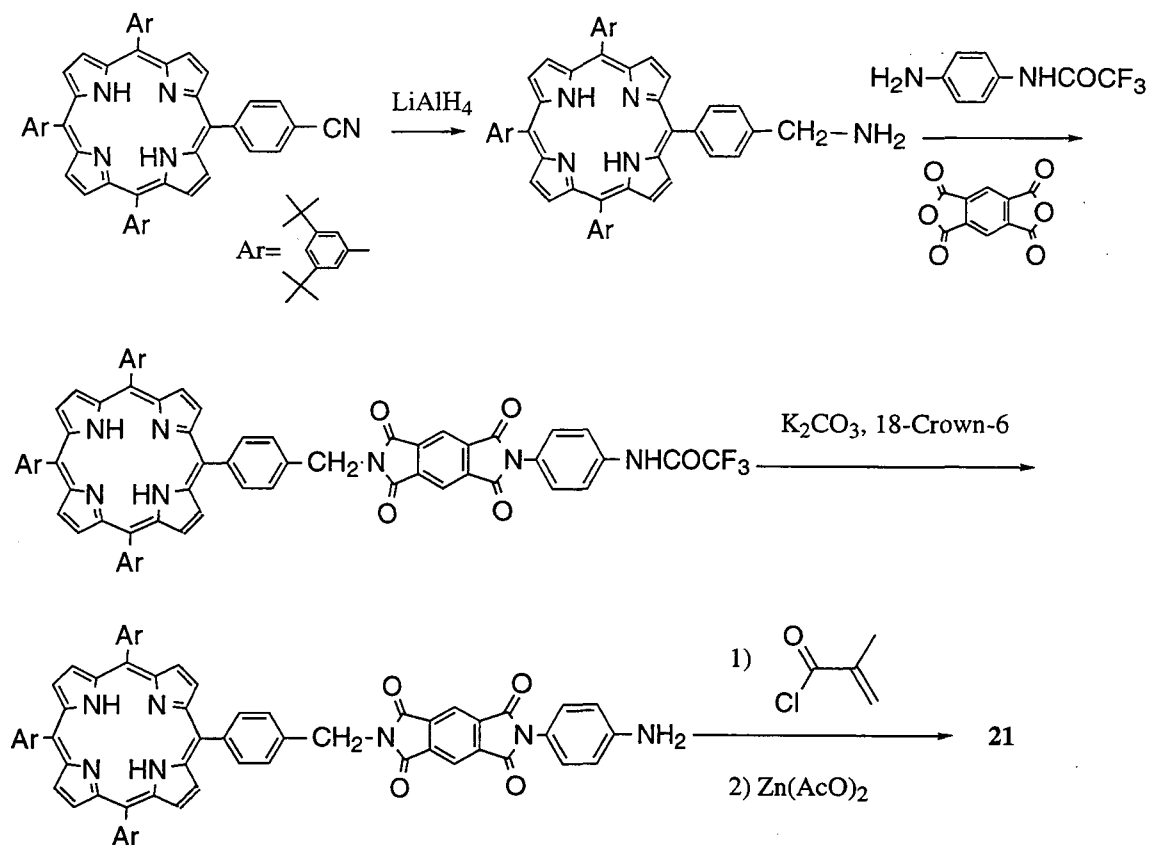
溶媒中で測定が行われてきた。また実際これらのモデル化合物は有機分子であるため有機溶媒以外での測定は困難である。先に述べたユニマーミセル内では外部溶媒の影響を受けることなく、かつ水溶液中での電子移動系を構築できることが可能であると考えられ、これまでの可動性の高い有機溶媒中と異なる系が構築できると考えられる。そこでポルフィリン-ピロメリットイミド連結化合物をポリマー内に導入した。

2章では $C_{60}$ をアクセプターとして取り扱ったが、同様にこの $C_{60}$ 自身の挙動を見積もるために $C_{60}$ を特殊な環境に置きその挙動を検討することにした。

### 3.2 合成

$C_{60}$ を含むポリマー**14**は以下の方法で合成した。親油性モノマー**23** (49.95mol%)、親水性モノマー**24** (49.95mol%) と化合物**15** (0.1mol%) と重合開始剤AIBNをDMFに溶解させ、真空凍結脱気を行なった後、60℃で12時間加熱して、重合させることによって $C_{60}$ を含むポリマー**14**を得た。この反応混合物をエーテル中に滴下し、生じた沈殿を遠心分離により集めた。沈殿は最少量のメタノールに溶解させ再びエーテル中で再沈殿させ、計3回の再沈殿を行った。こうしてエーテルに溶解するモノマーとオリゴマーを除去し、エーテルに不溶なポリマーの精製を行った。再沈殿の後、3週間純水を用いて透析し、さらに低分子量成分を除去後、凍結乾燥して、純粹のポリマーを得た。

比較物質**16**は**15**の合成と同様に行った。 $C_{60}$ 、ザルコシン、p-ヒドロキシベンズアルデヒドをトルエン中還流させ、 $C_{60}$ アルコールを得た。これにメタクリル酸無水物及びトリエチルアミンを用い高収率で原料**15**を合成した。**16**はp-ヒドロキシベンズアルデヒドの代わり

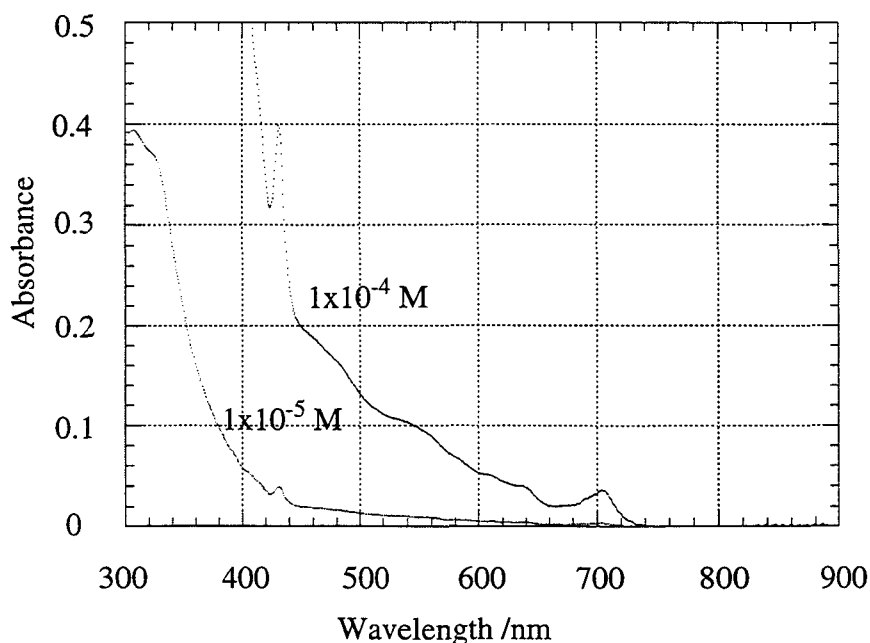


**Scheme 3-4**

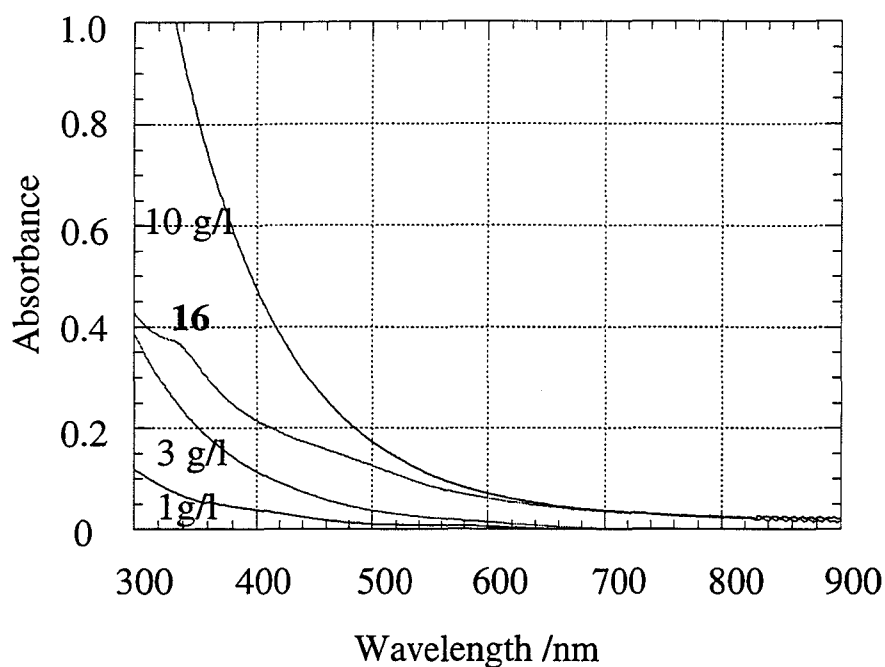
にp-ドコシロキシベンズアルデヒドより導いた。この長鎖アルキルは一般の有機化合物に対する溶解性を上げるためのものである。これらモノマーは<sup>1</sup>H NMR及びマススペクトルなど分光学的手法により確認した。

原料モノマーである**21**の合成はスキーム3-4に従って行った。アドラー法により得られたシアノポルフィリンを水素化リチウムアルミニウムで還元しアミノメチルポルフィリンとした<sup>4)</sup>。芳香族とピロメリットイミドの間にメチレン鎖を導入することによりそれぞれの発色団として孤立させ、 $\pi$ 電子系を通じての電子移動を妨げることができる。アミノメチルポルフィリンと一端をトリフロロアセチル基で保護したジアミノベンゼンが無水ピロメリット酸とカップリングさせた<sup>5)</sup>。イミドの解裂を防ぎながら脱保護し、アミノピロメリットイミドポルフィリンに導いた。これにメタクリル酸をアミド

結合により導入した。最後に、酢酸亜鉛を用いポルフィリン環に亜鉛を導入した。比較物質**19**, **20**も同様にアセチルクロリドを用いアセチル基を導入後、酢酸亜鉛を用い亜鉛体とした。ポルフィリン-ピロメリトイミド系の合成は以下のように行った。親油性モノマー**23** (49.95mol%)、親水性モノマー**24** (49.95mol%) と化合物**21**, **22** (それぞれ0.1mol%) と重合開始剤AIBNをDMFに溶解させ、真空凍結脱気を行なった後、60℃で12時間加熱して、重合させることによってポルフィリンを含むポリマー**17**, **18**を得た。この反応混合物をエーテル中に滴下し、生じた沈殿を遠心分離により集めた。こうしてエーテルに溶解するモノマーとオリゴマーを除去し、エーテルに不溶なポリマーの精製を行った。再沈殿の後、3週間純水を用いて透析し、さらに低分子量成分を除去後、凍結乾燥して、純粋のポリマーを得た。比較物質**19**, **20**も同様の手法で合成した。



**Figure 3-1** Absorption Spectra of **16**:  $1 \times 10^{-4}$  M (upper) and  $1 \times 10^{-5}$  M (lower) in THF, respectively.



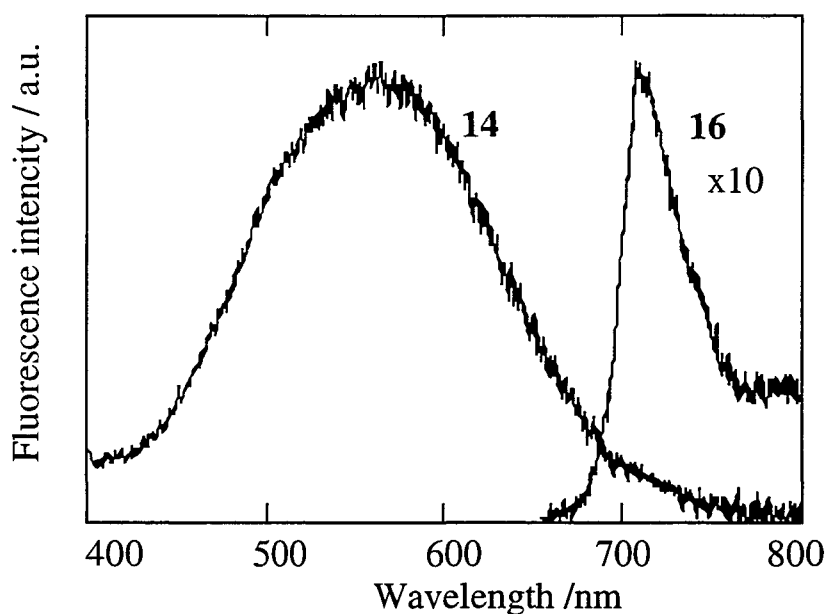
**Figure 3-2** Absorption Spectra of **14** (1 g/l, 3 g/l, 10 g/l in water) and **16** (in THF). In polymer, strong light scattering and/or absorbance were observed especially at short wavelengths.

### 3.3 物性測定

#### 3.3.1 C<sub>60</sub>の挙動

C<sub>60</sub>ポリマーの解析には静的光散乱、動的光散乱を用いて行った。(図3-8, 3-9) 静的光散乱のZimm Plot解析により分子量は約 $1.6 \times 10^5$ であると分かった。動的光散乱より直径約13nmであることが分かった。これらのデータは既報と良く一致している<sup>6)</sup>。FT-IR測定の結果**14**では $520, 477, 419 \text{ cm}^{-1}$ に**16**では $526, 479, 416 \text{ cm}^{-1}$ にピークが見られ、ポリマー内にピロリジン環を有するC<sub>60</sub>誘導体が存在することを確認した<sup>7)</sup>。

ポリマー中でのC<sub>60</sub>同士の会合を見積もるために1重項酸素の生成の量子収率を測定した。**14**および**16**、C<sub>60</sub>を酸素が飽和した溶液中



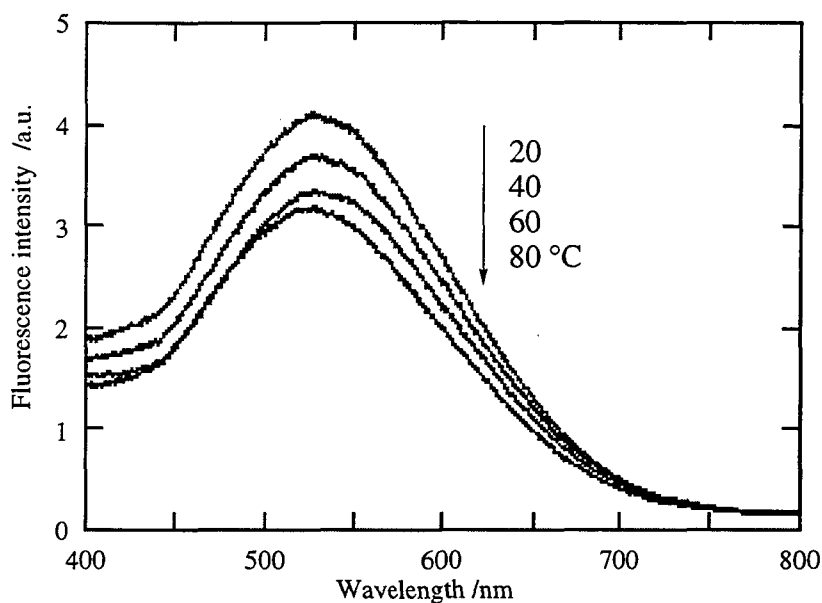
**Figure 3-3** Fluorescence spectra of **14** (in water, excited at 350nm) and **16** (in THF, excited at 290nm) .

に溶解させ、3重項状態の $C_{60}$ からエネルギー移動により1重項酸素が生成するかを測定した。レーザーパルスにより $C_{60}$ を励起させ直後に1270nmの1重項酸素の発光を測定した。比較物質として $C_{60}$ 溶液を1として測定した結果**14**では $0.49 \pm 0.03$ 、**16**では $0.93 \pm 0.05$ であった。フラーレン間で強い会合があったり近距離での相互作用があった場合、その数値は限りなく0に近づくはずである。このことよりポリマー内における $C_{60}$ は互いに相互作用することなく3重項状態を保っていることが分かった。

UV及び蛍光スペクトルの測定は**14**は $3\text{g}/\text{dm}^3$ 水溶液で、**16**は $1.0 \times 10^{-5}\text{mol}/\text{dm}^3$ のTHF溶液で行った。

**16**のUVの特性吸収波長は431nmで一般的な $C_{60}$ 誘導体のデータと一致した。 $1.0 \times 10^{-4}\text{mol}/\text{dm}^3$ 溶液でUV測定を行ったところこの顕著なピークが確認できた。**14**ではポリマー独特の散乱のため240-700nmになだらかな吸収がみられ $C_{60}$ に特徴的な吸収が420nm付近にわずかながら観測された。**14**及び**16**の蛍光スペクトルを図3-2に示



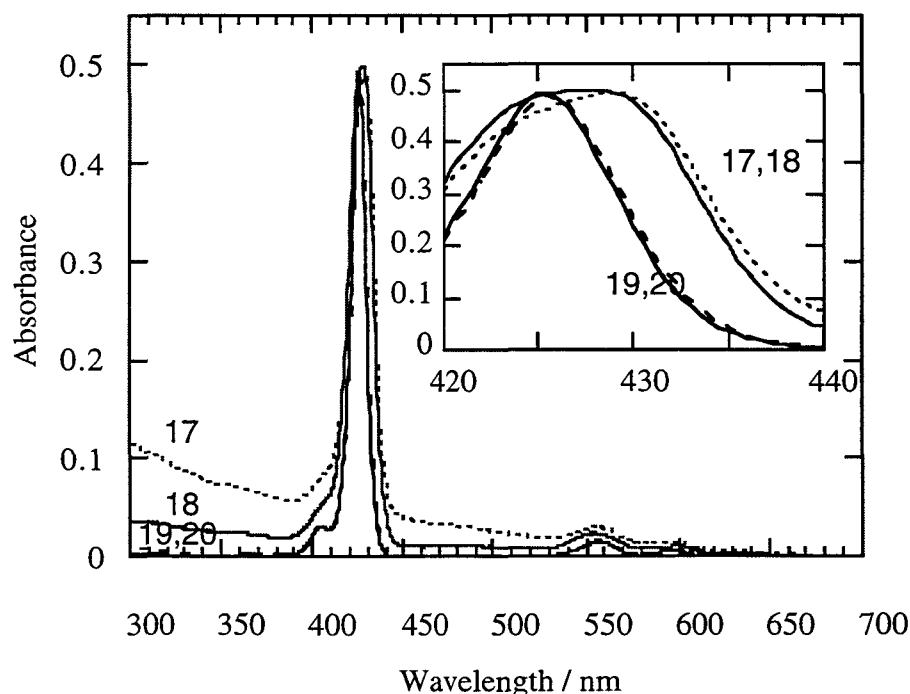


**Figure 3-4** Fluorescence spectra of a degassed solution of **14** in water at 20, 40, 60, and 80 °C. Excitation wavelength is 350 nm.

す。**16**に比べ150nmという大きなブルーシフトと約10倍という大きな蛍光増強が観測された。このブルーシフトについてはポリマー中での $C_{60}$ の挙動として既に報告されているが600nm以下になった報告はまだない。既報よりも大きなブルーシフトが観測された(560nm)のはポリマー内で疎水性の微小環境中で大きな立体圧縮を受けたものが理由であると考えられる<sup>8)</sup>。

$Nd^{3+}$ YLFレーザーで349nmを励起し、**14**では580nmを**16**では710nmの蛍光を観測し、蛍光寿命を測定した。減衰曲線を1次にフィッティングした結果、**14**では2.2ns、**16**では1.2nsであった。この**16**の寿命は既報と良く一致している<sup>9)</sup>。熱的な遅延蛍光が $C_{60}$ において報告されており<sup>10)</sup>、この**14**の蛍光寿命が長寿命化したのはそれと何らかの関係がある可能性がある。そこで脱気した水溶液中での温度依存蛍光の測定を行った。図3-4に示した通り蛍光強度は温度上昇にしたがっ

て低下した。これはポリマー中では高温における $C_{60}$ の熱的不活性化が優先したためと思われる。この仮説は**16**にくらべ**14**は室温で約10倍の蛍光増強があったことから支持される。**14**の光物性は同じ環境のポルフィリンの場合と大きく異なる。ポルフィリンをこのユニマー中に入れた場合、遅延蛍光を示したり、燐光を発したりすることが報告されている。これはポルフィリンではポリマー中「凍結」するのに対し $C_{60}$ ではそうならないことと関係がある。この2つの発色団の違いとして1重項と3重項のエネルギーギャップの差や、発色団の形つまり $C_{60}$ では丸くポルフィリンでは平面であるなどの差として現



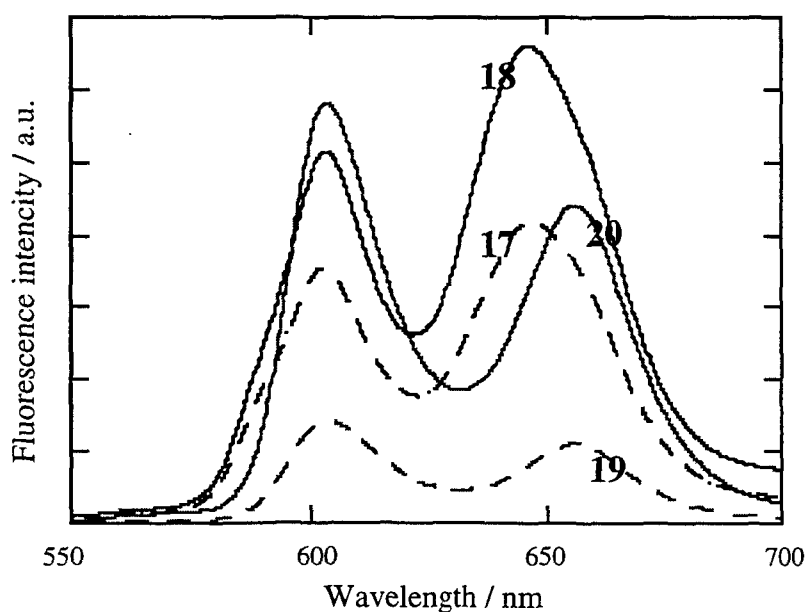
**Figure 3-5** Soret bands of polymer (**17**;dashed line, **18**; solid line) were broadened, as compared with that of monomer (**19**;dashed line, **20**; solid line). Light scattering was observed in polymer especially at short wavelengths. Concentration was adjusted at a maxima of Soret band, respectively.

れたものと考えられる。

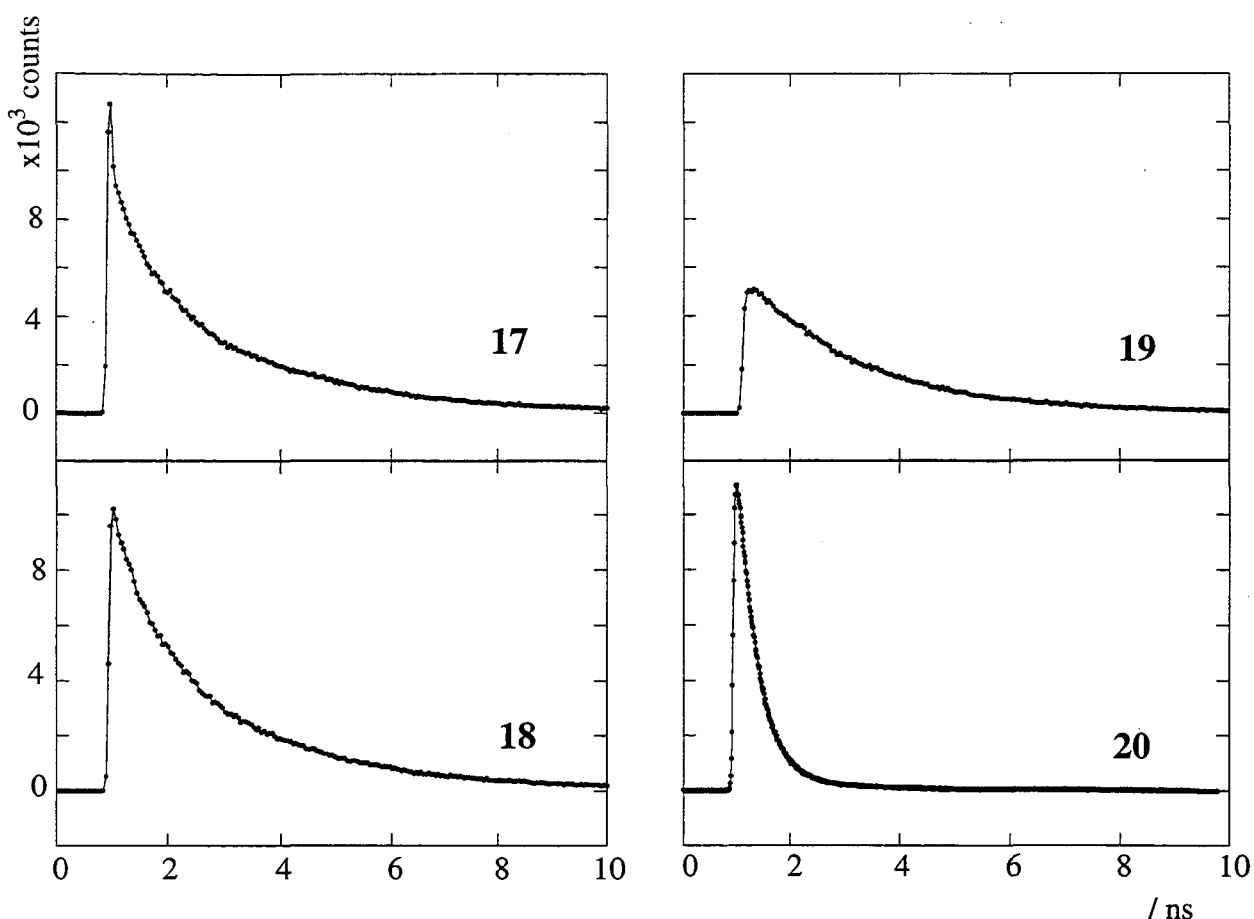
### 3.3.2 ポルフィリン-ピロメリットイミドの挙動

UVスペクトル及び蛍光スペクトルはアルゴン置換し、**17, 18**においては水溶液、**19, 20**においてはTHF溶液で行った。**17, 18**のUVスペクトルは既報と良く一致した。**19, 20**に比べポリマーでは420nm付近のソーレーバンドが若干ブロードニングし、特に長波長側に広がっている(図3-5)。これはポリマー内の複雑な位置的な環境や立体圧縮の影響を受けたものと考えられる。このようなSoret帯のシフトとブロードニングはDNA中に取り込まれたポルフィリンの系が報告されており、McClureらはこの長波長シフトに関してDNAのスタッキングのためと説明している<sup>11)</sup>。

蛍光スペクトルを図3-6に示した。蛍光強度及び発光波長は若干異



**Figure 3-6** Fluorescence spectra of **17, 18**(water), **19**, and **20**(THF) excited at 420nm. Concentration was adjusted on Soret band.



**Figure 3-7** Fluorescence decay profiles of **17** and **18** in water and **19** and **20** in THF excited at 524nm.

なるが、これもUVスペクトルと同様にポリマー内のいろいろ異なる環境があるため差が出てくるのも妥当と考えられる。0-0遷移に相当する蛍光に差は見られなかったが、0-1に相当する蛍光は**19, 20**は**17, 18**に比べ約10 nmブルーシフトしピーク形状も異なっている。さらに**19, 20**は0-0バンドの強度に比べ0-1バンドの強度が強くなっていた。これは**17, 18**と逆の傾向である。

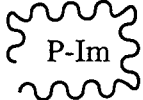
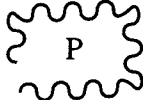
この挙動についてはWasielowskiらによって圧力とポルフィリンの蛍光の報告がされている<sup>12)</sup>。圧力の変化によりポルフィリン分子内の振動項に変化が生じ発光強度と波長に変化を及ぼすことが知られている。ゆえに筆者らの測定結果もユニマー内の特殊な環境と関連

付けられると考えられる。

ピロメリットイミドによる消光はイミドの付いていないポルフィリンに対しモノマーでは70%ポリマーでは30%であった。この事から1重項励起状態の亜鉛ポルフィリンからピロメリットイミドへ電子移動が起こったことを示唆している。

次に蛍光寿命測定を行った。ピコ秒時間相関単一光子計数法により、YLF2倍波（524nm）励起を用い600 nmの波長を観測しながら蛍光寿命を測定した。**20**の寿命は2.1nsであるのに対し**19**の寿命は420psであった。この2つの寿命から、モノマー**19**の光誘起電子移動速度定数 $k_{et}$ は  $1.9 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  ( $=1/(0.42 \times 10^{-9}) - 1/(2.1 \times 10^{-9})$ )と算出された。大須賀らは同様なポルフィリン-ピロメリットイミド連結化合物を合成している<sup>13)</sup>。THF中での速度定数 $k_{et}$ を( $1.3-1.7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ )と見積もっておりとは1桁大きいデータを報告している。この両者の系では自由エネルギー変化は極めて近いと考えられ、その事よりこの差は再配向エネルギーの差または電子カップリングの差と考えられる。一方、ポリマー**18**の蛍光減衰曲線は多成分から成立っており、2~4成分が存在すると仮定して解析を行っても収束値を与えなかった。（図3-7中の線はそれぞれのポイントが見にくいためそれぞれの点を結んだものである）このことからドナー・アクセプター発色団を取り囲む環境は多様に異なっていることが示唆された。同様に**17**も多成分の蛍光減衰を示し、収束値を与えなかった。しかし、**17**には大まかに速い成分と遅い成分があり、遅い成分は**18**と変わらなかった。速い成分に関しては解析次数を問わず50ps以下の成分が40%以上を占めた。この速い成分が**17**の励起1重項亜鉛ポルフィリンからピロメリットイミドへの電子移動に対応していると考えられる。そこでその速度を計算した結果、 $k_{et}$  ( $>2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1} = 1/(50 \times 10^{-12}) - 1/(2.1 \times 10^{-9})$ )であった。先の**19**、**20**より算出された値に比べ約1桁大きい。

**Table 3-1** Photoinduced electron transfer rate in polymer and monomer

	 P-Im <b>17</b>	 P <b>18</b>	P-Im <b>19</b> in THF	P <b>20</b> in THF
Fluorescence Life Time	< 50 ps (>40%)	2.1 ns (Average)	420 ps	2.1 ns
$k_{et}$	> 2 x 10 <sup>10</sup> s <sup>-1</sup>		1.9 x 10 <sup>9</sup> s <sup>-1</sup>	
-ΔG	0.10 eV		0.51 eV	

またポリマー**18**の蛍光寿命は多成分であることが判った。

ユニマー中の内部比誘電率は約2であると報告されている。これはTHFの7.4という値よりかなり小さい。

これらの数値を次式に代入する。

$$-\Delta G = E(S_1) - E_{ox} + E_{red} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - r_{12} \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon} \right) - \left( \frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} \right) \times \left( \frac{1}{\epsilon'} \right) \right)$$

ここで

$E_{ox}$ : +740 (塩化メチレン中のポルフィリンの酸化電位：本研究室比較物質)

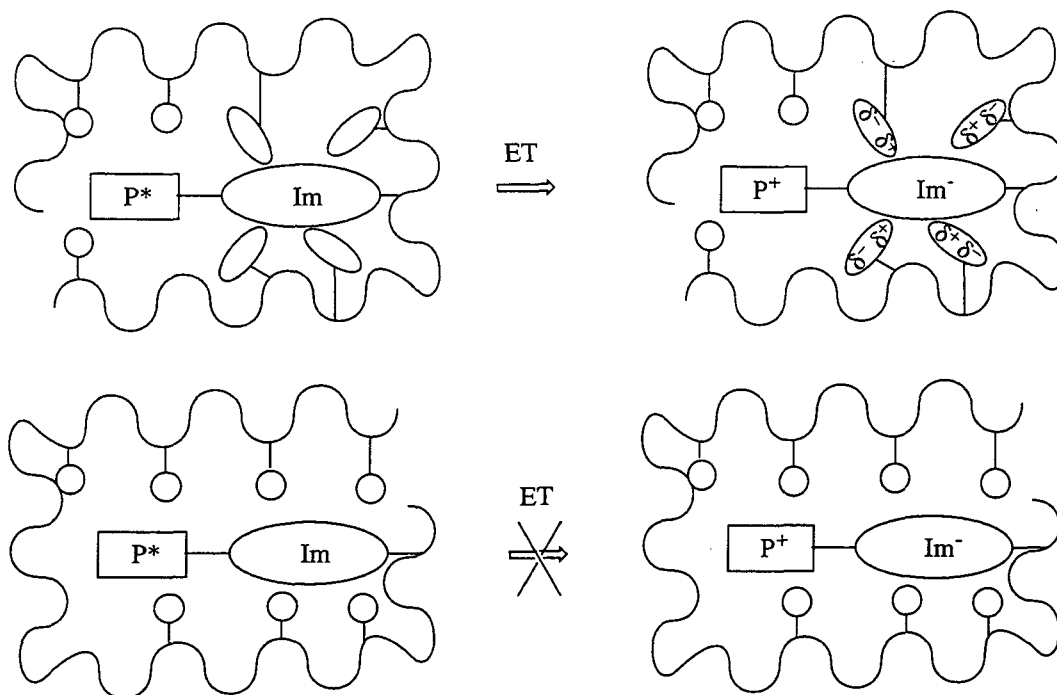
$E_{red}$ : -900 (塩化メチレン中のピロメリットイミドの還元電位：本研究室比較物質)

$\epsilon$  7.58 (蛍光寿命測定に用いたTHFの比誘電率)

$\epsilon'$  8.93 (redox測定に用いた塩化メチレンの比誘電率)

$\epsilon$  2 (ユニマー内部の比誘電率：ヘキサベンゼン程度として見積もった)

$\epsilon_0$ : 8.85x10<sup>-12</sup> (真空の誘電率)



**Scheme 3-5**

$r_1$ : 5.5 Å (ポルフィリンのイオン半径) <sup>14)</sup>

$r_2$ : 3.5 Å (イミドのイオン半径) <sup>14)</sup>

$r_{12}$ : 13.0 Å <sup>14)</sup>

**17** UV 599 FL602.5 600.2nm (ピークトップの平均) 2.06eV

**19** UV 596 FL603 599.5nm (ピークトップの平均) 2.07eV

$e$ :  $1.602 \times 10^{-19}$  C (電気素量)

**19**の  $\Delta G$

$$e^2/4\pi\epsilon_0((1/2r_1 + 1/2r_2 - 1/r_{12}) \times (1/\epsilon) - (1/2r_1 + 1/2r_2) \times (1/\epsilon'))$$

$$=-0.079 \text{ (eV)}$$

よって

$$-\Delta G = E(S_1) - E_{ox} + E_{red} + 0.079 = 2.07 - 0.74 - 0.900 + 0.08 = 0.51 \text{ (eV)}$$

**17** (Poly-P-Im)の  $\Delta G$

$$e^2/4\pi\epsilon_0((1/2r_1 + 1/2r_2 - r_{12}) \times (1/\epsilon) - (1/2r_1 + 1/2r_2) \times (1/\epsilon'))$$

$$=0.318 \text{ (eV)}$$

$$-\Delta G = E(S_1) - E_{ox} + E_{red} - 0.62 = 2.06 - 0.74 - 0.90 - 0.32 = 0.10 \text{ (eV)}$$

光誘起電子移動反応は溶媒の性質に比較的影響を受けないことが知られている<sup>15)</sup>。溶媒の極性が低下すると、溶媒の再配向エネルギーと自由エネルギー変化が同時に下がってしまうため電子移動速度定数はさほど変化はないはずである。それゆえ、この17の1桁近い電子移動の加速は内部環境の微小空間の影響と解釈すべきものであると考えられる。17の色素周辺のシクロドデシル基が発色団を強く立体的に圧縮しており、そのうち約40%が電子移動に都合のよい配置に固定されていると考えられる。つまり電子移動後発生する発色団のイオン構造が、ポリマー内部の誘起双極子によって安定化されるような構造を取っていると考えられる（スキーム3-5）。このような構造では周辺環境の再配向が必要でなく、電子移動は早く起こると考えられる。ポリマー内での残りの発色団のうちいくらかは電子移動の加速を示さない。これは色素部分を取り囲んでいる疎水性部位が電子移動に適した配置にないものと考えられる（スキーム3-5）。この事は17の定常光蛍光の消光が19の消光より小さく、電子移動が効率良く起こっていないことよりわかる。

この配向に極性基であるアミド部位が関与している可能性も完全には否定できない。しかしアミド部位が発色団近辺に位置していると考えた場合、その周辺はDMF程度の極性になると考えられ、これまでの一連の測定データと矛盾が生じる。そこで現在ではシクロドデシル基の炭素水素間の（電気陰性度C2.5、H2.1）の微小な誘起双極子が発色団近辺に位置していると考えている。今後は周辺の誘起双極子の大きさを変化させることで電子移動がどのように加速されるのかを見積もっていきたい。

予備的な測定であるがチタンサファイヤレーザーの2倍高調波(400nm)を用い過渡吸収スペクトルの測定を行い720nmのピロメリットイミドのラジカルアニオンの観測を行った（図3-10～3-17）。ベ



ンゼン中**19**の立ち上がりは200-300psで減衰は2.5-3.5nsであった。同様に1,4-ジオキサン中では立ち上がりは300-400psで減衰は1-1.3nsであった。**17**では非常に早い成分としてわずかながら観測されたが、強度が弱く測定中にサンプルが徐々に分解したため詳細の解析ができなかった。

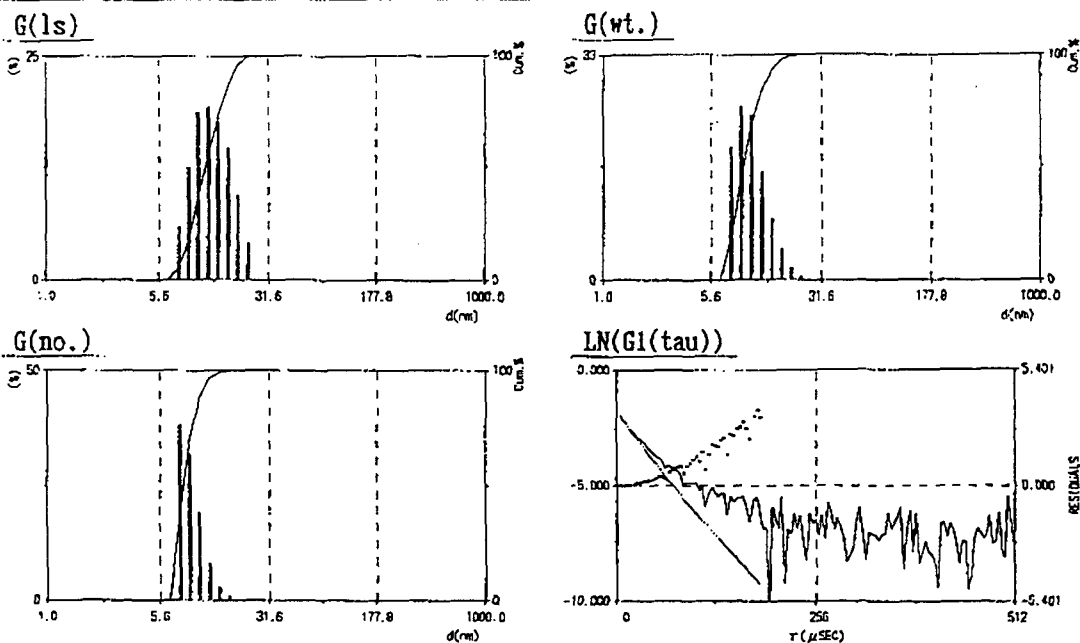
### 3.4 考察

以上をまとめるとC<sub>60</sub>は圧縮された親油性環境の中での微小空間では通常の有機溶媒中とは光物性は大きく異なるものと考えられる。

以上のことより、ユニマー中の堅い疎水性空間、換言すれば可動性の少ない溶媒中では通常の溶液中に比べ、ドナー・アクセプター連結分子の分子内光誘起電荷分離が加速されることが示された。これは電子移動に好ましい配置に周囲の分子が固定された場合に速い電子移動が起こることを示している。しかし約半数は電子移動していないことがわかった。これは生体系とは異なり、ランダムに可動性の少ない環境を配置しただけでは効率良く電子移動していないことがわかった。この事より、適切な場の環境を整えてやることにより速い電子移動の場を構築することが可能であると結論された。

Marquadt Analysis  
Size Distribution (1/4 Scales)

PAGE:1



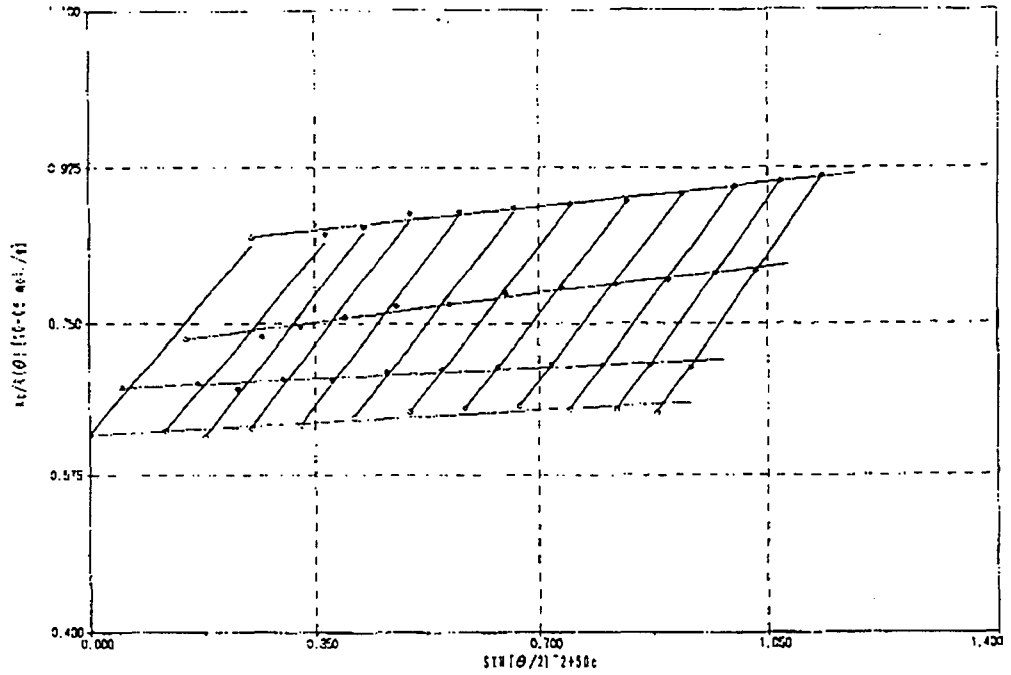
Date: 5-31-1997 Time: 13:22:29  
 Sample Name: DLS001.B01  
 Comment: p(A/Cd/F) in 0.1 M NaCl 5 mg/mL

//Cumulant Results//  
 diameter = 13.0 nm  
 $\mu/G^2 = 2.639E-001$   
 Diffusion Coefficient = 3.827E-007 cm<sup>2</sup>/sec

//Histogram Results//

Peak	G(ls)		Peak	G(wt.)		Peak	G(no.)	
	Avg.(nm)	± STD.		Avg.(nm)	± STD.		Avg.(nm)	± STD.
1	13.4	± 3.9	1	10.7	± 2.8	1	9.3	± 1.9
2	-----		2	-----		2	-----	
3	-----		3	-----		3	-----	
4	-----		4	-----		4	-----	
5	-----		5	-----		5	-----	
Tot.	13.4	± 3.9	Tot.	10.7	± 2.8	Tot.	9.3	± 1.9
Residual: 5.039E-003 (ERR=0.45%)								

Figure 3-8 Marquadt Analysis of 16.



Zimm Plot (Ang.-->0 : 1st ; Conc.-->0 : 1st)

Date: 5-30-1997

Time: 18:39:08

Sample Name: F12001.S00

Comment: p(A/Cd/F) in 0.1 M NaCl 1 mg/mL

Mw : 1.605E+005

A2 : 2.162E-004 cm<sup>3</sup>g<sup>-2</sup>mol

A3 : 0.000E+000 cm<sup>6</sup>g<sup>-3</sup>mol

<s2>1/2: 1.235E+002A

Avg. Residual: 1.449E-008

Avg. % Error: 0.47%

dn/dc : 0.1556 ml/g

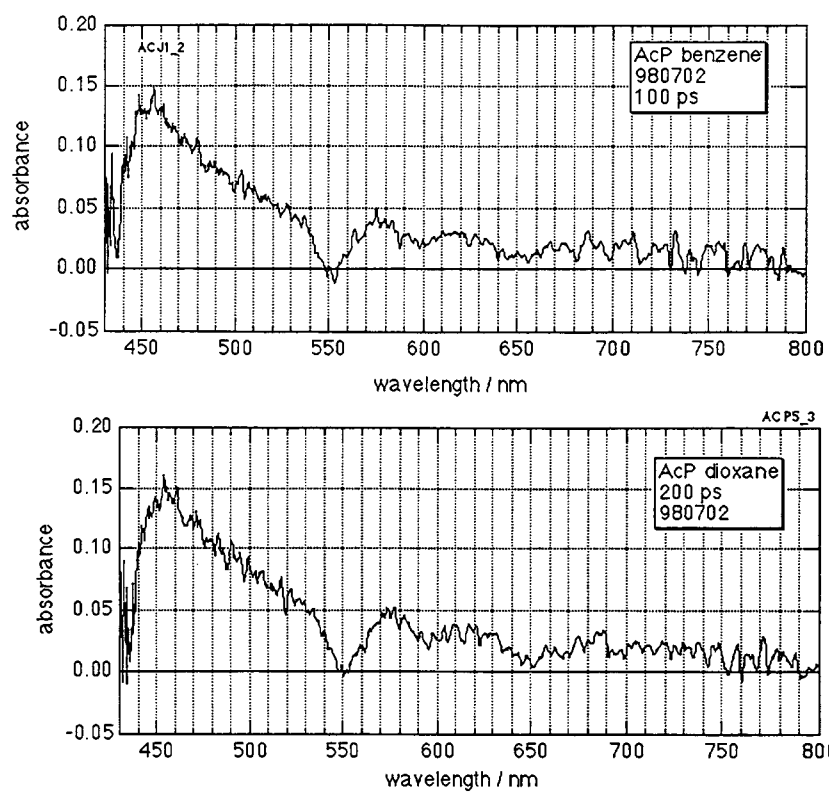
n : 1.3366

Avg. Temp.: 25.03°C

Ang.(°) : 30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,150,

Conc.(mg/ml): 1,3,5,

Fig. 3-9 Zimm Plot Analysis of 16.



**Fig 3-10** Transient Absorption Spectra of **20**.

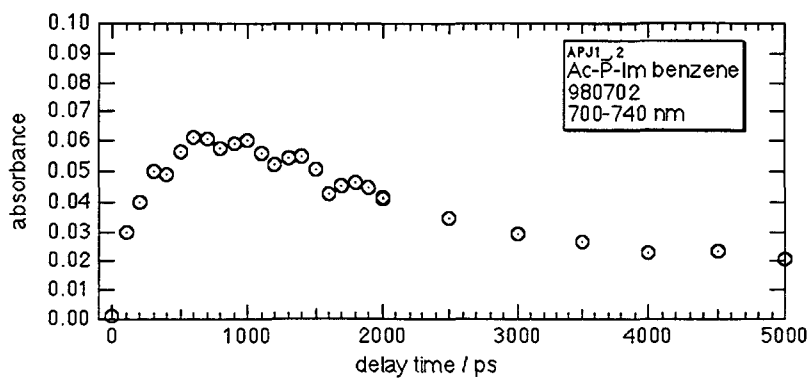
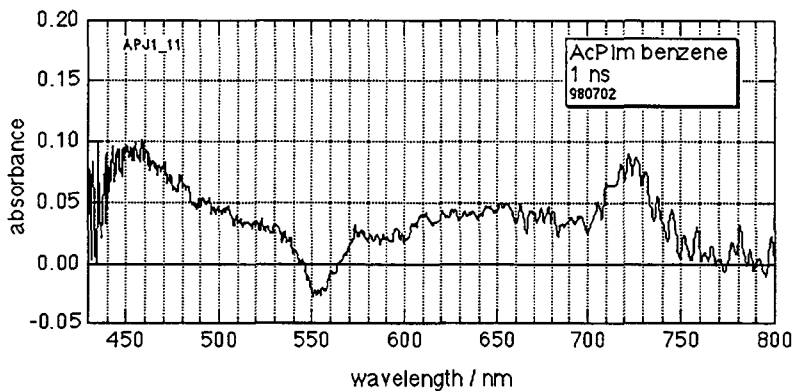
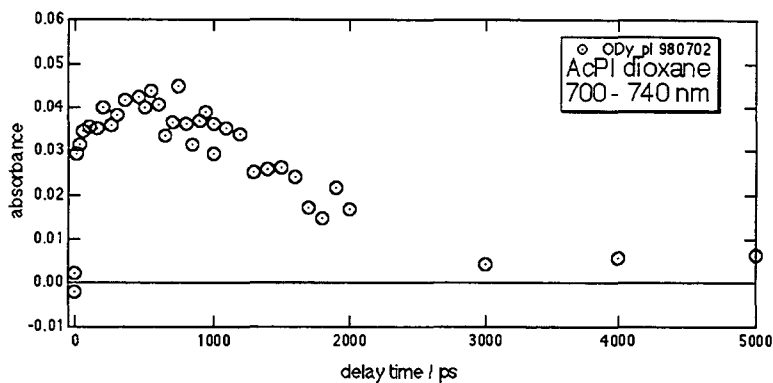
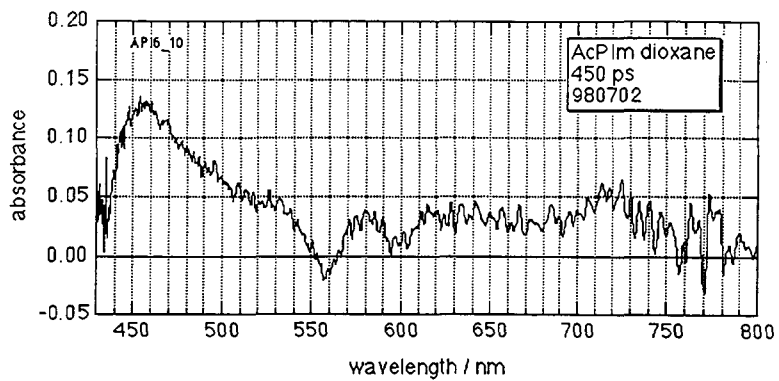
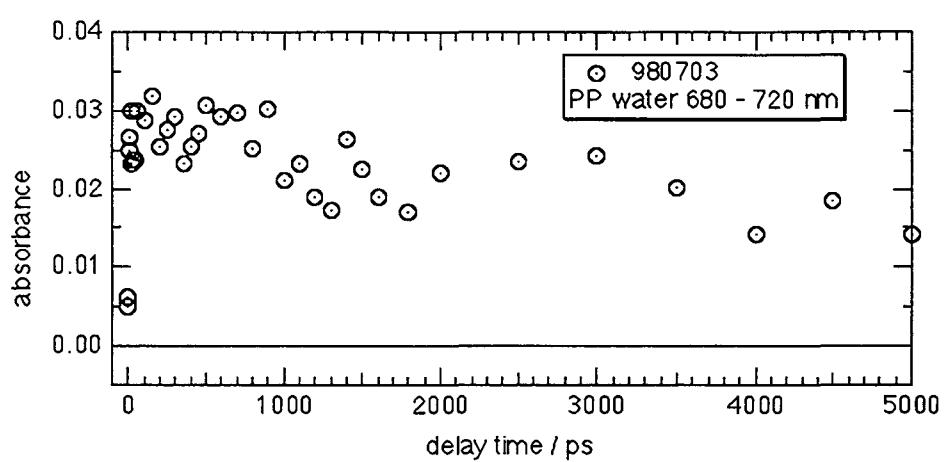
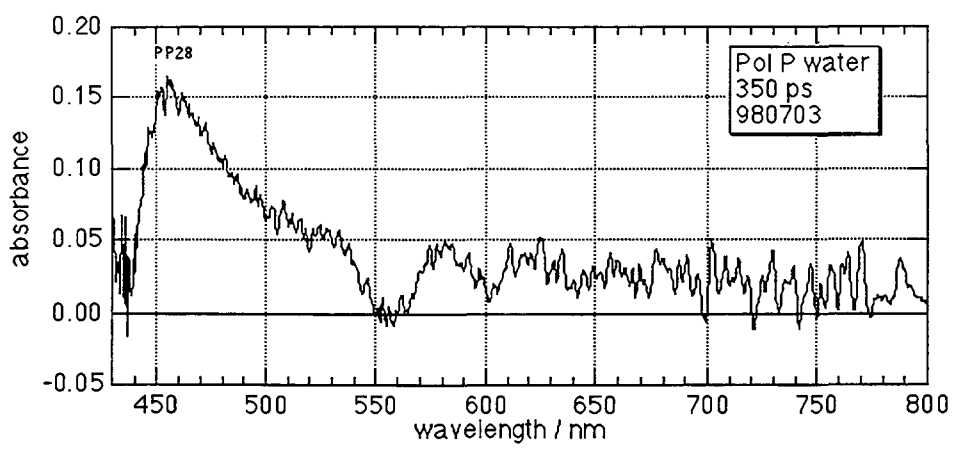
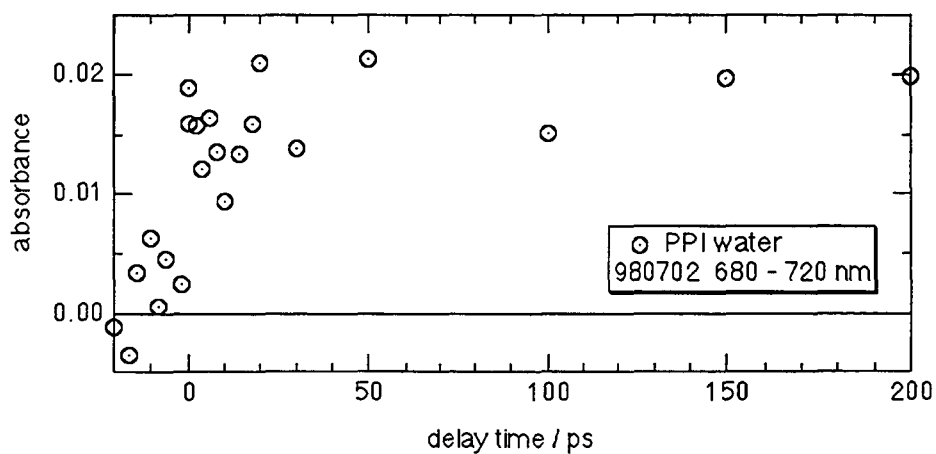
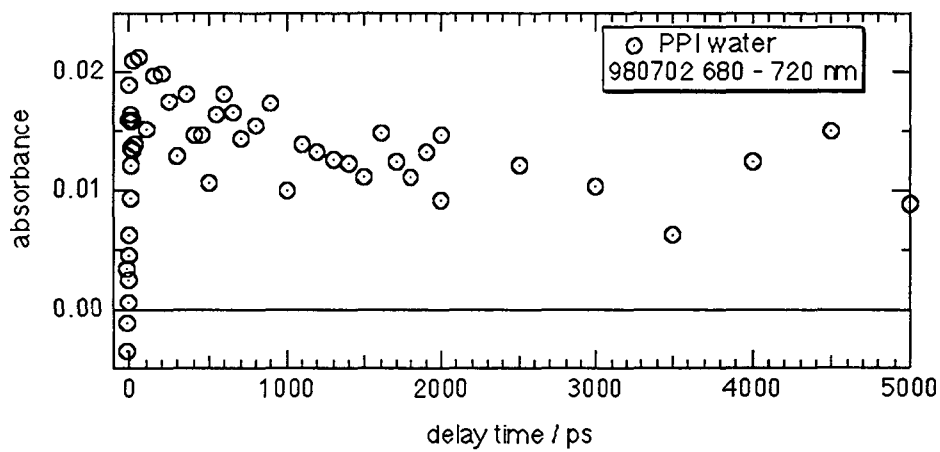
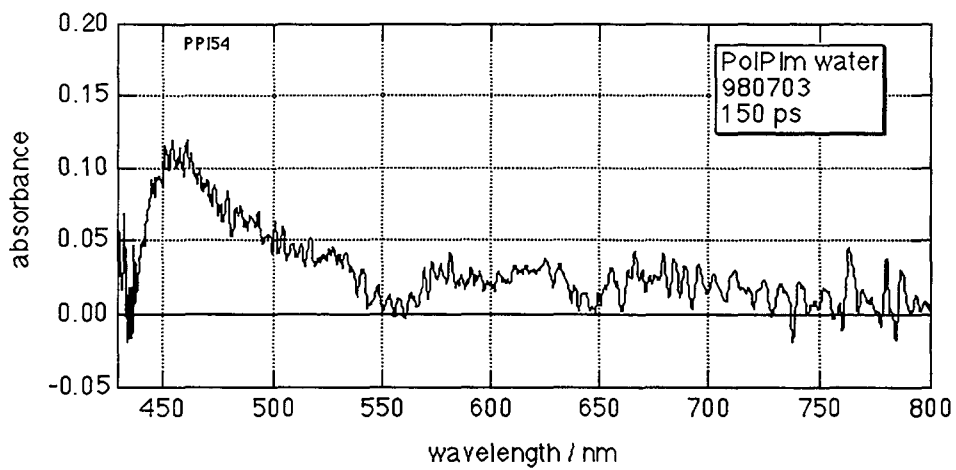


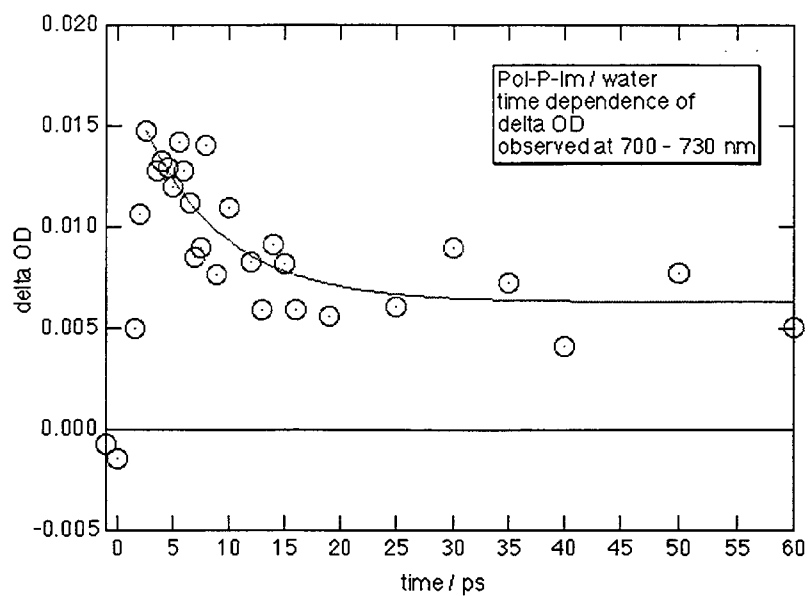
Fig 3-11 Transient Absorptin Spectra of 19.



**Fig 3-12** Transient Absorption Spectra of **18**.

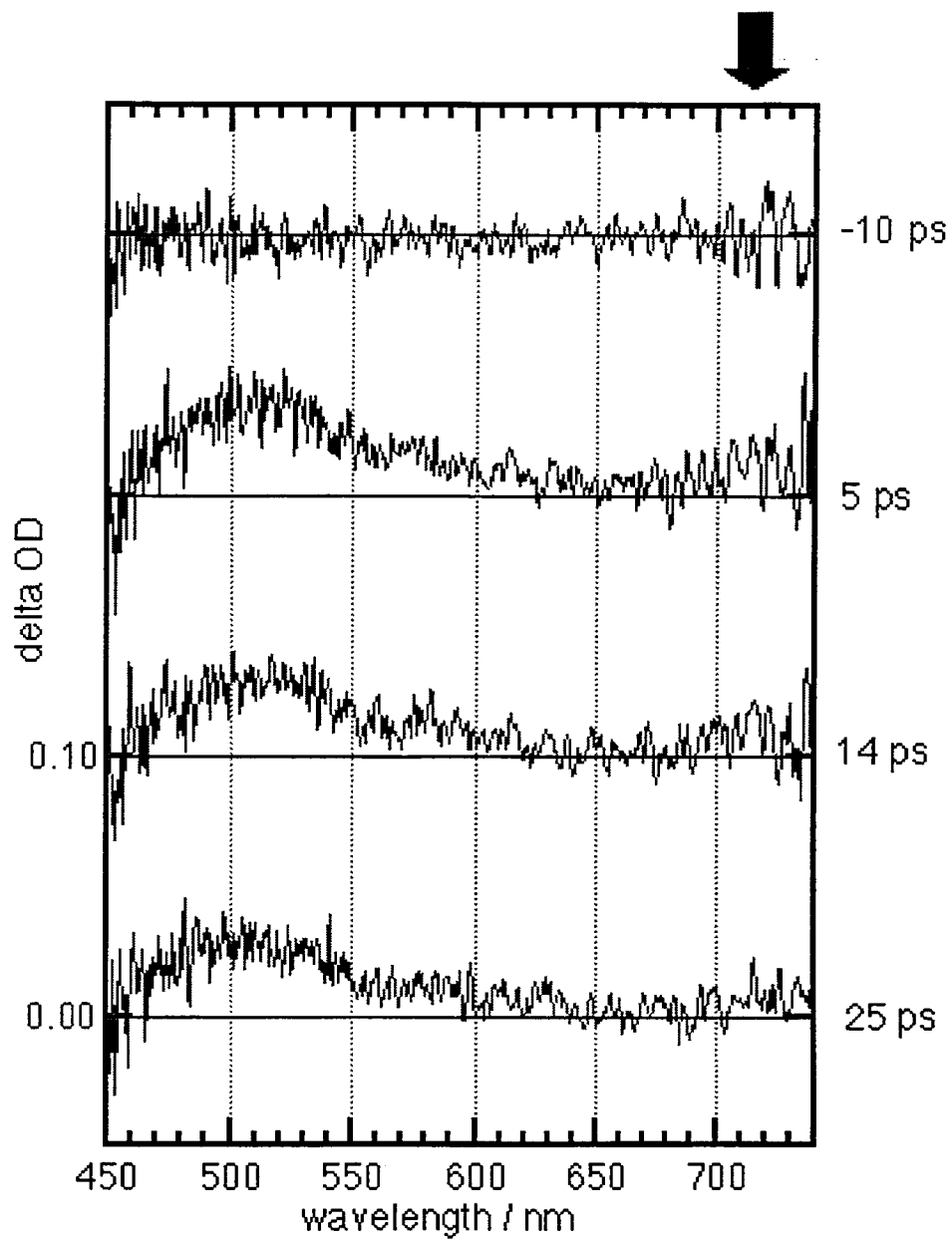


**Fig 3-13** Transient Absorption Spectra of **17**.

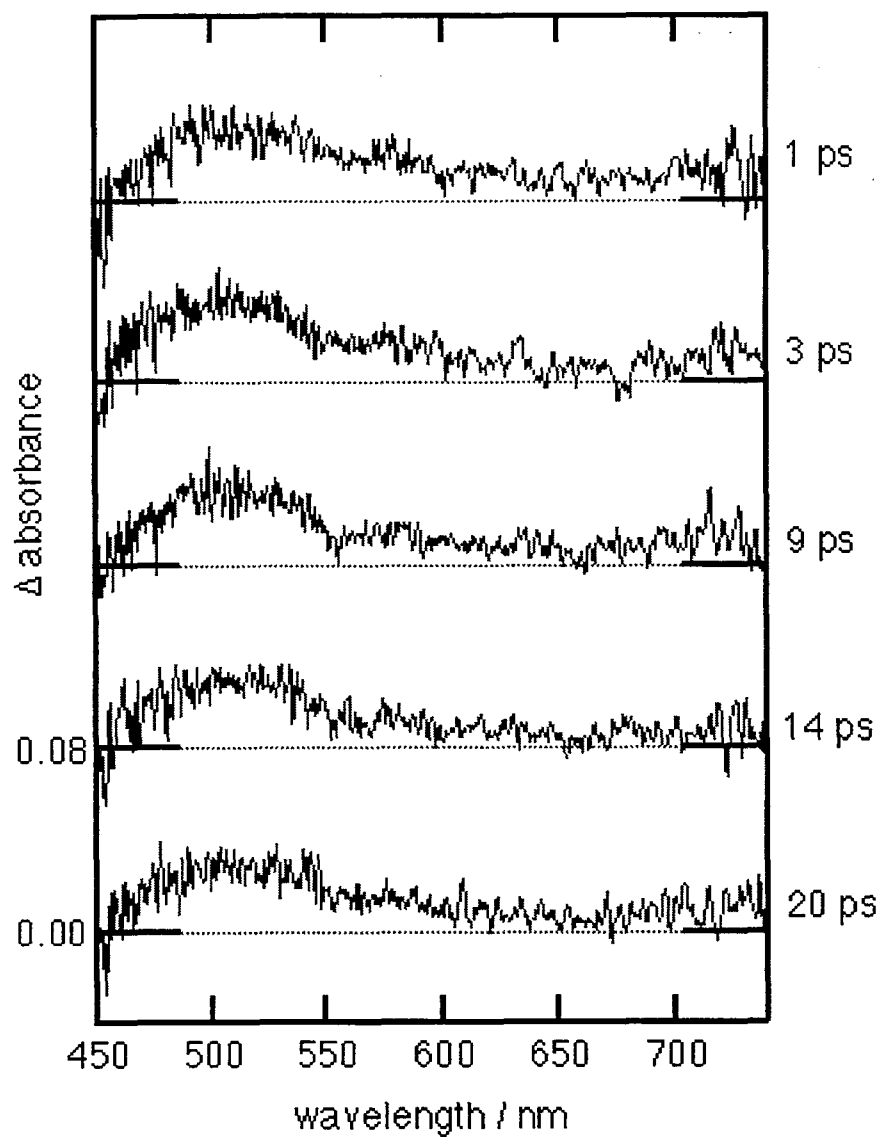


**Figure 3-14** Transient Absorption spectra of 17.





**Figure 3-16** Transient absorption Spectra of **17**.



**Figure 3-17** Corrected transient absorption spectra of 17.

### 3.5 実験

#### 測定機器

融点測定はYanaco MP（未補正）を用いた。NMRスペクトルはJEOL JNM-EX270を用いた。重クロロホルムを溶媒、テトラメチルシランを内部標準として使用した。MS測定はSHIMADZU MALDI 1を用いた。IR測定はHITACHI 270-30及びパーキンエルマー社製System2000 FT-IRを用いた。蛍光スペクトル測定はHITACHI 850を用いた。紫外可視吸収スペクトルはShimadzu UV-3100PCを用いた。時間分解過渡吸収スペクトルはYAGレーザー及びNd<sup>3+</sup>2倍高調波を用いた。蛍光寿命はYLFレーザーの3倍波を使って349nmを用いピコ秒時間相関単一光子計数法により測定した。

#### 使用溶媒・試薬

THFはベンゾフェノンケチルを用い乾燥させたものを使用した。他の溶媒は市販品をそのまま使用した。

カラムクロマトグラフィーにはMerck社製、Kieselgel60、ワコーゲルC-200または富士シリシア製BW-300を用いた。薄層クロマトグラフィーにはMerck社製TLCプレートシリカゲル60F254を用いた。その他の試薬は市販品をそのまま用いた。

#### 測定条件・装置（各サンプル共通）

##### 【レーザー光源】

オシレーター部：アルゴンイオンレーザー励起チタンサファイアレーザー

増幅器部：チタンサファイア再生増幅器

増幅器用レーザー：YLFレーザー

以上、Spectra-Physics社製

増幅されたレーザーパルス：

波長800nm、エネルギー0.6  $\mu$ J/pulse

### 【過渡吸収スペクトル測定システム】

増幅されたレーザーパルスの一部を第二高調波（400nm）に変換し、サンプル励起光として用いた。

残りの基本波（800nm）を白色連続光に変換し、光学遅延を加えた。プローブ光を更に2分割し、一方をサンプルプローブ光に、他方を参照光として使用した。

プローブ光（参照光）はスペクトログラフで分光後、CCDにてスペクトルとして検出した。

### 【実際の測定条件等】

時間分解能：今回は約300fs

測定には光路長2mmの石英セルを使用した。

### 16の高分子的物性測定

理学部高分子学科森島研究室で測定した。SLS（静的光散乱）はZimm Plotにより解析した。DLS（動的光散乱）により考察される流体力学的粒径を解析した。また水系のGPCの結果、およその分子量（ $\alpha$ ヘリックスと考えると）は次の通りである。

数平均  $1.36718 \times 10^4$

重量平均分子量  $3.07564 \times 10^4$

Z平均分子量  $7.16766 \times 10^4$

この測定に使用したサンプルは16の0, 0.5, 1, 3, 5g/lの0.1M食塩水溶液である。おのおのを0.1m $\mu$ のメンブランフィルターにより塵を除去した。これらのサンプルを高分子学科則末研究室の大塚電子の屈折率増分計を用い25℃における屈折率増分を求めた。

食塩水とトルエンを Photal Otuka Electronics Co., Ltd. Super Dynamic Light Scattering Spectrophotometer DLS-7000 を30-150度の範囲で散乱測定を行いレイリー比を求めた。それぞれのサンプルの光散乱を30-150度の範囲で測定し、ZimmPlotを行った。1, 3, 5のデータがもっとも良好なZimmPlotを示したのでこれを採用し、それぞれの解析を行った。

#### モノマー**15**の合成

ザルコシン、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、C<sub>60</sub>から誘導したC<sub>60</sub>アルコールを用いた。C<sub>60</sub>アルコール (10mg, 10.7 $\mu$  mol) を10mlのトルエンに溶解させ、窒素雰囲気下セプタムを通しトリエチルアミン (13.9 $\mu$ l, 100 $\mu$  mol) とメタクリル酸クロリド (9.7 $\mu$ l, 100 $\mu$  mol) を入れ3時間室温で攪拌した。そのままシリカゲルカラムにかけ、クロロホルム溶出部より**15**を得た。クロロホルムメタノールにより結晶化させ(10mg, 100%)を得た。

**15**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.03 (s, 3H), 2.80 (s, 3H), 4.25 (d, 1H, J=9.5Hz), 4.93 (s, 1H), 4.96 (d, 1H, J=9.5Hz), 5.70 (br. s, 1H), 6.28 (s, 1H), 7.14 (d, 2H, J=7.9Hz), 7.78 (d, 2H, J=7.9Hz).

#### DOC-C<sub>60</sub>**16**の合成

p-ドコシロキシルベンズアルデヒド (577.2mg, 1.34mmol) とザル

コシン(499mg, 5.6mmol)とC<sub>60</sub>(200mg, 0.24mmol)を窒素雰囲気下トルエン260mlに溶解させ、13.5時間加熱還流させた。シリカゲルカラムにより精製し、ベンゼン-クロロホルムフラクションより**16**を定量的に得た。クロロホルム-メタノールによる再結晶を繰り返し、蛍光寿命測定用の純品、(191.8mg, 58.8%)を得た。

**16**: <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 0.88 (t, 3H, J=6.9Hz), 1.2-1.5 (m, 38H), 1.73 (m, 2H), 2.79 (s, 3H), 3.95 (t, 2H, J=6.9Hz), 4.23 (d, 1H, J=9.6Hz), 4.87 (s, 1H), 4.97 (d, 1H, J=9.6Hz), 6.93 (d, d, 2H, J=8.2Hz), 7.69 (d, 2H, J=8.2Hz). MALDI-TOFMS 1178 (M+H<sup>+</sup>)

#### C<sub>60</sub>ポリマー**14**の合成

AMPS (2.07g, 10mmol) と炭酸ナトリウム (0.53g, 5mmol) を DMF20ml中に入れ約30分攪拌した。若干の溶け残りがあったがそのまま凍結脱気用30mlナシ型フラスコに移し入れた。そこにCDMA (2.50g, 10mmol) と**15** (18.8mg, 20 μmol)、AIBN (0.82g, 5mmol)を入れた。高真空グリースで2方コックを付け、拡散ポンプにセットを組んだ。液体窒素に下から浸し、徐々に下から凍らせた。完全凍結後ロータリーポンプで30分引き、コックを閉じた後、自然解凍させた。この方法でロータリー3回、拡散ポンプで3回脱気を行った。最終脱気後、すべての繋ぎ目をパラフィルムで被った。60℃の恒温槽に浸け、12時間重合を行った。重合終了後、エーテル500ml中に滴下し、再沈殿させた。沈殿を集め、更にメタノールに溶解させた。再沈殿は3回行い、最終沈殿は遠心分離によりエーテルと分離、乾燥させた。乾燥サンプルをセロハンチューブに入れ純水を入れ、バケツ内で透析させた。透析にはイオン交換水または純水を用いた。3週間後、セロハンチューブを切り、凍結乾燥機を用い乾燥させた。

1.6gのサンプルを得た。

#### ポルフィリンモノマー**22**の合成

リンゼイ法で合成した、5-p-シアノフェニルポルフィリン誘導体を水素化リチウムアルミニウムで還元し、アミノメチル体と導いた。**15**と同様にこのアミノメチル体とメタクリルクロリドをカップリングさせポルフィリン**22**とした。

**22**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)  $\delta$ =1.54 (s, 57H), 3.90 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 4.96 (s, 1H), 5.00 (s, 1H), 5.86 (t, 1H,  $J=5$  Hz), 7.31 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 7.80 (s, 3H), 8.14 (s, 6H), 8.14 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 8.88 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 9.00 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 9.04 ppm (s, 4H). MALDI-TOF-MS 1113 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

#### ポルフィリンイミドモノマー**21**の合成

アミノメチルポルフィリンと4-アミノ-アニリントリフルオロアセトアミドを無水ピロメリット酸とカップリングさせ、ポルフィリン-イミド化合物とした後、炭酸ナトリウムと18-クラウン-6を用いて脱保護し、ポルフィリン-イミド-アミンを得た。

**15**と同様にこのポルフィリン-イミド-アミンとメタクリル酸クロリドとカップリングさせた。

**21**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)  $\delta$ =1.51 (s, 36H), 1.56 (s, 18H), 2.09 (s, 3H), 3.45 (s, 1H), 5.25 (s, 2H), 5.52 (s, 1H), 5.83 (s, 1H), 7.47 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 7.76 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 7.78 (s, 3H), 7.81 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 7.96 (s, 6H), 8.21 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 8.45 (s, 2H), 8.89 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 8.96 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 9.00 ppm (s, 4H). MALDI-TOF-MS 1403 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

#### アセチルポルフィリン**20**の合成

アミノポルフィリン(100mg, 102  $\mu$  mol)を乾燥させたベンゼン20ml

に溶解させ窒素雰囲気下セプタムキャップを通してアセチルクロリド(14.2  $\mu$ l, 200  $\mu$ mol)、トリエチルアミン(27.8  $\mu$ l, 200  $\mu$ mol)を同時に同速度で滴下した。3時間後溶媒留去し、シリカゲルカラムにかけ、クロロホルム100%分画より(94.0mg, 91.6%)の**20**を得た。

**20**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)  $\delta$ =1.52 (s, 54H), 1.54 (s, 3H), 2.19 (s, 3H), 4.80 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 6.00 (br.s, 1H) 7.64 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 7.79 (t, 3H,  $J=1$  Hz), 8.09 (t, 6H,  $J=1$  Hz), 8.20 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 8.92 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 9.00 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 9.00 ppm (s, 4H). MALDI-TOF-MS 1086 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

アセチルポリフィリン-イミド**21**の合成

**20**と同様に行った。

**21**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 270 MHz)  $\delta$ =1.51 (s, 54H), 2.21 (s, 3H), 3.47 (s, 1H), 5.26 (s, 2H), 7.44 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 7.69 (d, 2H,  $J=9$  Hz), 7.78 (s, 3H), 7.81 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 8.07 (s, 6H), 8.21 (d, 2H,  $J=8$  Hz), 8.47 (s, 2H), 8.88 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 8.96 (d, 2H,  $J=5$  Hz), 8.99 ppm (s, 4H). MALDI-TOF-MS 1376 ( $\text{M}+\text{H}^+$ ).



### 3.5 結論

第3章ではドナー・アクセプター連結分子を可動性の極めて小さいユニマーミセル中の疎水部に埋め込んだ系を構築し、電子移動に及ぼす溶媒の可動性について検討した。その結果、可動性の少ないユニマーミセル中で電子移動が起こり易いことを明らかにした。

## 参考文献

- 1) Y. Morishima, K. Saegusa, and M. Kamachi, *J. Phys. Chem.*, **99**, 4512 (1995).
- 2) Y. Morishima, *Bio Industry*, **20**, 12 (1995).
- 3) J-y. Lin and J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1718 (1992).
- 4) H. Tamaki, K. Nomura, and K. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1863 (1994).
- 5) T. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1863 (1994).
- 6) M. Seki, Y. Morishima, and M. Kamachi, *Macromolecules*, **25**, 6540 (1992).
- 7) L. Gan, D. Zhou, C. Luo, H. Tan, C. Huang, M. Lu, J. Pan, and Y. Wu, *J. Org. Chem.*, **61**, 1954 (1996).
- 8) a) C. E. Bunker, G. E. Lawson, and Y. -P. Sun, *Macromolecules*, **28**, 3744 (1995); b) Y. -P. Sun, C. E. Bunker, and B. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, **272**, 25 (1997).
- 9) D. Kim, M. Lee, Y. D. Suh, and S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 4429 (1992).
- 10) F. A. Salazar, A. Fedorov, and M. N. Berberan-Santos, *Chem. Phys. Lett.*, **271**, 361 (1997).
- 11) J. E. McClure, L. Baudouin, D. Mansuy, and L. G. Marzilli, *Biopolymers*, **42**, 203 (1997).
- 12) M. Tars, A. Ellervee, M. R. Wasielewski, and A. Freiberg, *Spectrochimica Acta Part A*, **54**, 1177 (1998).
- 13) A. Osuka, S. Nakajima, K. Murayama, N. Mataga, T. Asahi, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4577 (1993).
- 14) A. Osuka, S. Marumo, N. Mataga, S. Taniguchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 155 (1996).

- 15) T. Asahi, M. Ohkohchi, R. Matsusaka, N. Mataga, R. P. Zhang, A. Osuka, and K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 5665 (1993).

## 結語

光合成初期過程において、極めて重要な役割を果たしている電子移動において、その制御因子を明らかにすることは、人工光合成の構築に向けて重要な意味を持っている。本研究では電子移動を左右する因子の中、まだ未解明であった環境因子を評価しうる化合物を合成し、電子移動に及ぼす効果を明らかにした。それらを要約すると以下の通りである。

第1章ではドナーとアクセプター間にパイ電子系としてのフェニル基が挿入された系を合成し、その電子移動を調べた。その結果、フェニル基程度のパイ電子系では電子移動に関与しないことを明らかにした。

第2章ではドナー・アクセプター連結化合物としてのポルフィリン・ $C_{60}$ 化合物にもう一つの $C_{60}$ を近傍あるいは遠隔位に位置した化合物を合成し、電子移動に及ぼす効果について検討した。その結果、 $C_{60}$ が近接した位置にあるものでは電子移動が加速することを明らかにした。

第3章ではドナー・アクセプター連結分子を可動性の極めて小さいユニマーミセル中の疎水部に埋め込んだ系を構築し、電子移動に及ぼす溶媒の可動性について検討した。その結果、可動性の少ないユニマーミセル中で電子移動が起こり易いことを明らかにした。

本研究の結果、光合成モデル化合物合成における光誘起電子移動の制御因子のうち、これまであまり知られていなかった「場の効果」による電子移動速度の影響を示すことができた。生体系の光合成を完全に模倣し、植物並の効率の良い電子移動をするモデル化合物を構築するのは困難ではあるが、今回の一連の研究により、これまでの光合成モデル化合物ではわからなかった光誘起電子移動を制御する因子を明らかにすることができた。この結果、人工光合成の基礎研究における、より生体系に近い今後のモデル化合物合成において新しい指針を示すことができた。

## 謝辞

本研究は大阪大学産業科学研究所坂田研究室で行われました。

本研究をまとめるにあたりましては、坂田祥光教授に八年余りもの長きにわたり終始ご指導とご鞭撻を賜りました。ここに心から感謝の意を表し厚く御礼申し上げます。多くの助言並びに御指導いただきました兼田隆弘助教授に感謝いたします。研究を行うにあたり助言、御指導いただいた今堀博助手、杉浦健一助手に感謝いたします。測定機器等の管理をしていただき常に快適に使用させていただいた細野ちあき、朝野芳織教務職員に感謝いたします。事務関係でお世話になりました坂田研究室秘書の村上典子様、高橋伴子様、長森牧子様、上裕八重様に感謝いたします。また副査としてお世話になりました井上佳久教授、真嶋哲朗教授に感謝いたします。公立学校研修員として産業科学研究所に在籍の際お世話になりました植田育男教授に感謝いたします。

蛍光寿命等の測定をしていただいた大阪大学基礎工学部岡田正教授、長谷川幹人修士、並びに岡田研究室の皆さま、大阪大学ベンチャービジネスラボラトリー西山桂助手に感謝いたします。

ポリマー合成について御指導並びに種々測定をしていただきました大阪大学理学部森島洋太郎教授、姫路工業大学遊佐真一助手に感謝いたします。

NMR測定をしていただいた産業科学研究所材料解析センター高井嘉男助手、MS測定をしていただいた山田等技官、元素分析をしていただいた福田房子技官、その他お世話になりましたセンターの皆さまに感謝いたします。

研究室が異なるにもかかわらず助言をいただき、測定等に関するコメントをいただいた福井大学工学部畠中稔教授、大阪教育大学谷敬太助手、宇野光成博士、産業科学研究所石田昭人助手に感謝いた

します。

研究を行うにあたり公私とも色々な所でお世話になりました産業科学研究所の皆さまに感謝いたします。

本研究の機会を与えていただいた大阪府立工業高等専門学校第4代永田良校長、第5代斎藤昭三校長、第6代後藤金英校長、第7代岡野初男校長、第8代室津義定校長に感謝いたします。内地留学及び研修の間、筆者の高専での仕事をサポートしていただいた光井信二名誉教授、田中義光教授、伊藤詣二教授及び工業化学科教職員に感謝いたします。学生主事室では多忙な時期にもかかわらず、研修の間主事室の仕事をサポートしていただいた学生主事室、教務主事室の皆さまに感謝いたします。また研究室を支えてくれた東田研究室の卒業研究生に感謝いたします。

公私共にお世話になりました北海道大学津江広人助手、富士薬品工業株式会社松本義則博士、九州大学秋山毅助手に感謝いたします。研究以外にもいろいろお世話になりました坂田研究室の皆さまに感謝いたします。

有機化学及び研究の基礎を教えてくださいました関西学院大学理学部大川乾次名誉教授及び関西学院大学理学部の皆さまに感謝いたします。

実験や研究の進め方について修士在学中並びに修了後も丁寧に教えていただきました大阪教育大学森泰名誉教授、有賀正裕教授、任田康夫教授、故川嶋利英講師に感謝いたします。

本研究は公私とも多くの先生方、先輩、友人のお陰で進みました。お世話になりました皆さまに心より感謝いたします。

最後に今日まで育て、日々激励していただいた両親に感謝いたします。

1999年6月