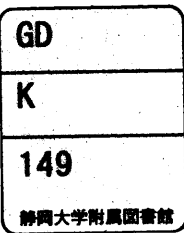


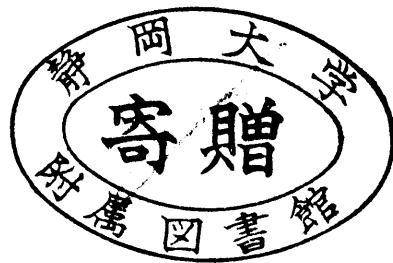
電子科学研究科



0002513679 R

# 静岡大学 博士論文

## 自己組織化法による光合成超構造の人工構築



平成 9 年 2 月

大学院 電子科学研究科

電子材料科学専攻

宮地 秀和

## 論文概要

太陽光は全ての生物にとって究極のエネルギー源であり、光合成反応を用いるその化学エネルギーへの変換機能は従来から多くの注目を集めている。本研究は、この光合成反応中心ならびに光捕集アンテナ機能を司るシステムを自己組織化法を用いて構築することによって、生体膜のエネルギー変換システムの本質的理解を深めると共に、光合成をモデルとする人工エネルギー変換機能を有する分子機能材料を開発することを目指している。

紅色光合成細菌の光合成反応が膜タンパク中のヒスチジン残基（イミダゾール基）の配位によって固定化されたバクテリオクロロフィル（Bchl：中心金属 Mg）の 3 次元配置によって制御されている観点から、本研究では、Bchl の基本骨格で人工的にさまざまな置換基の導入が可能なポルフィリンにイミダゾール基を導入した新規化合物を合成し、イミダゾール基の中心金属 Zn への配位によって 2 量体を形成し、光合成反応中心の構造を忠実に模倣したモデル錯体を金属配位を用いて組織化することに成功し、従来の共有結合を使わず自己組織化によってスペシャルペア型の 2 量体が見出されている。この中心金属を 6 配位の可能な Mg に変えると、Bchl-a のアンテナ錯体(B850)に見られるようなポルフィリン集積体への組織化の進行が認められ、自己組織化の制御に成功した。また、ポルフィリンにヒドロキノンを導入した新規化合物の金属錯体を合成し、緑色細菌のクロロソーム中の Bchl-c,d のアンテナ錯体に見られるようなヒドロキシル基の中心金属への配位を用いた組織化に成功した。更に天然のアンテナ錯体には存在しない強力なアニオン性の配位子であるオキシシン(8-ヒドロ

キシキノリン)を導入したポルフィリンの自己組織体の形成に成功した。

本研究は、有機化学が機能性分子の合成にとどまらず、分子集合体の構造制御に向けて力強い進展をみせているとき、その一端を担う有力な自己組織化法を提供することを目指している。世界的な注目を集めている超分子化学の一分野であるが、構造化学的な興味に止まらず、重要な生体機能の発現に目標を定めたもので、光合成機能の解明とその模倣はエネルギー変換機能の学問的基礎の確立、その利用の観点から科学的に大きな成果をもたらすものと思われる。

# 目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 光合成超構造	2
a. 反応中心	2
b. 光捕集アンテナ錯体	4
1.3 本研究の目的	6
1.4 本論文の構成	7
参考文献	8
第2章 イミダゾール置換ポルフィリンの金属配位による2量体への自己組織化 (スペシャルペアーモデル)	9
2.1 はじめに	9
2.2 N-メチルイミダゾール置換ポルフィリン	10
a. 合成と精製	10
b. <sup>1</sup> H-NMR スペクトルによる同定	10
c. 吸収スペクトルによる同定	11
2.3 Zn 錯体の2量体への自己組織化	13
a. 吸収・蛍光スペクトル	13
b. 遷移双極子相互作用による Soret 帯の分裂	15
c. <sup>1</sup> H-NMR スペクトル	16
d. 分子量測定	21
e. 蛍光強度、蛍光寿命測定	21
f. 酸化還元電位(CV)の測定	23
g. 錯形成定数(安定度)について	24
h. 配位子(配位性溶媒)による2量体の解離	24
2.4 まとめ	26
2.5 実験項	26
参考文献	33
第3章 イミダゾール置換ポルフィリンの組織化の制御と多量体への自己組織化 (アンテナ錯体 LH2, B850 モデル)	35
3.1 はじめに	35
3.2 N-メチルイミダゾール置換ポルフィリンの合成と回転異性体の分離	36
3.3 金属錯体の調製と精製	39
3.4 中心金属による組織化の制御	39

a.	Ni, Zn, Mg 錯体の吸収スペクトル	39
b.	Ni, Zn, Mg 錯体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル	41
3.5	回転異性体による組織化の制御	44
a.	回転異性体の帰属	44
b.	回転異性体-Zn の交換機構と交換速度	45
c.	回転異性体-Zn の安定度	49
d.	回転異性体-Mg の安定度	50
e.	回転異性体-Mg の NMR	50
3.6	まとめ	52
3.7	実験項	53
	参考文献	57
第 4 章	イミダゾール置換ポルフィリンの水素結合による多量体への 自己組織化 (光合成の光駆動プロトンポンプ機能を目指して)	61
4.1	はじめに	61
4.2	イミダゾール置換ポルフィリンの合成	64
4.3	水素結合による多量体への自己組織化	65
4.4	2 量体間の水素結合による多量体への自己組織化	66
4.5	まとめ	69
4.6	実験項	69
	参考文献	74
第 5 章	自己組織化ポルフィリンの電気導電率及び活性化エネルギー ( $\pi$ -スタッキングに基づく超分子伝導体を目指して)	75
5.1	はじめに	75
5.2	自己組織化ポルフィリンの導電率測定	77
a.	導電率-温度特性 (活性化エネルギー)	77
b.	光伝導度について	82
5.3	まとめ	83
5.4	実験項	83
	参考文献	85
第 6 章	ヒドロキノン置換ポルフィリンの金属配位による自己組織化 (アンテナ錯体、人工クロロソーム)	87
6.1	はじめに	87
6.2	ヒドロキノン置換ポルフィリンの合成	88
6.3	吸収・蛍光スペクトル	89

6.4	$^1\text{H-NMR}$ スペクトル	90
a.	フリーベースポルフィリンと Mg 錯体の比較	90
b.	Mg 錯体の NMR の濃度依存性	91
c.	Mg 錯体の NMR の温度依存性	92
6.5	Mg 錯体の自己組織化の考察	94
6.6	まとめ	95
6.7	実験項	95
	参考文献	97

## 第7章 フェノラート型アニオンと金属カチオンとの電気的相互作用に基づく自己組織化 (より強力な組織化を目指して)

7.1	はじめに	99
7.2	Fe, Ga 錯体の調製と精製	100
7.3	Fe 錯体の組織化と酸・塩基による組織化の制御	100
a.	吸収スペクトル	100
b.	$^1\text{H-NMR}$ スペクトル	103
7.4	Ga 錯体の組織化と酸・塩基による組織化の制御	104
a.	吸収・蛍光スペクトル	104
b.	$^1\text{H-NMR}$ スペクトル	105
7.5	まとめ	108
7.6	実験項	108
	参考文献	110

## 第8章 オキシソ置換ポルフィリンの金属錯化による自己組織化

(より安定で強力な人工アンテナ錯体の構築を目指して)

8.1	はじめに	111
8.2	オキシソ置換ポルフィリンの合成	114
a.	合成と精製	114
b.	吸収、蛍光スペクトル	114
c.	$^1\text{H-NMR}$ スペクトル	115
8.3	Zn 錯体の2量体への自己組織化	116
a.	Zn 錯体の調製	116
b.	吸収、蛍光スペクトル	116
c.	$^1\text{H-NMR}$ スペクトル	119
8.4	Ga 錯体の3量体への自己組織化	120
a.	Ga 錯体の調製	120
b.	吸収、蛍光スペクトル	121

c. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル .....	122
8.5 エネルギーの非極在化の評価 .....	128
8.5 まとめ .....	129
8.6 実験項 .....	129
参考文献 .....	132
第9章 結論 .....	133
謝辞 .....	139
研究業績一覧 .....	140
a. 本研究に関する研究論文 .....	140
b. 学術講演発表 .....	141

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

1枚の葉の中に秘められた知恵を我々はどれだけ見い出せるのであろうか？そしてその知恵を人工的に再現することは可能であろうか・・・？葉を顕微鏡で拡大していくと、その細胞のなかに光合成の機能を司る葉緑体（クロロプラスト）が見えてくる。葉緑体が葉緑素（クロロフィル：表1-1）から出来ていることは古くから知られていた。しかし、光学顕微鏡では、ナノスケールオーダーの葉緑素が葉緑体中でどのように組織化されているかを知ることは不可能であり、X線結晶構造解析技術の進歩をまたざるを得なかった。近年、X線計測機器の急速な進歩により結晶化された生体膜のタンパク質中の分子や原子の位置までも特定できるようになり、その美しく設計された3次元構造が明らかになりつつある。特に、光合成においては、比較的早い時期か

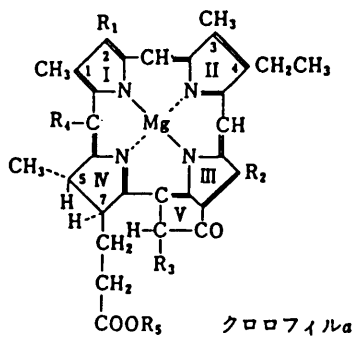
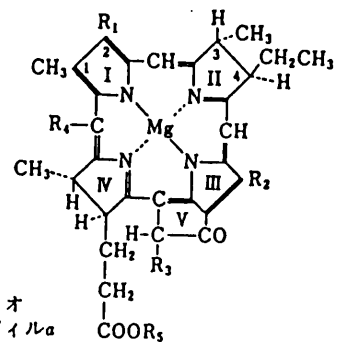


表 1-1<sup>1)</sup>

クロロフィル (左図) 及び、  
バクテリオクロロフィル (右図) の構造



	有機溶媒中の近赤外部の吸収極大	R <sub>1</sub>	3,4 間の結合	3	4	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	エステル結合をしている高級アルコール, R <sub>5</sub> *	分布
Chl a	660	-CH=CH <sub>2</sub>	共役二重	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-H	フィチル	緑色植物
Bchl a	771		単			-CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-H	フィチル	紅色細菌 緑色細菌
Bchl b	790		単		=CHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-H	フィチル	紅色細菌
Bchl c	660	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	共役二重	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> または -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> または-CH <sub>2</sub> CHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub> または -CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	ファルネシル	緑色細菌
Bchl d	654	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	共役二重	-CH <sub>3</sub>	Bchl cに同じ	Bchl cに同じ	-H	-H	ファルネシル	緑色細菌
Bchl e	647	-CH(OH)CH <sub>3</sub>	共役二重	-CHO	Bchl cに同じ	-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-H	-CH <sub>3</sub>	ファルネシル	緑色細菌
Bchl g	763	-CH=CH <sub>2</sub>	単		=CHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-COOCH <sub>3</sub>	-H	ゲラニルゲラニル	ヘリオバクテリウム

\*: フィチル基(C<sub>20</sub>): , ファルネシル基(C<sub>15</sub>): , ゲラニルゲラニル基(C<sub>20</sub>):



ら光合成細菌の反応中心の膜タンパクの結晶化とその構造解析に成功し、光合成膜があたかも葉緑素を素子とした電子回路のように設計された構造体であることが分かり、人々を驚嘆させた。以下では、今までに明らかにされている光合成超構造（反応中心、アンテナ錯体）についてふれ、本論文の目的であるその人工構築について述べる。

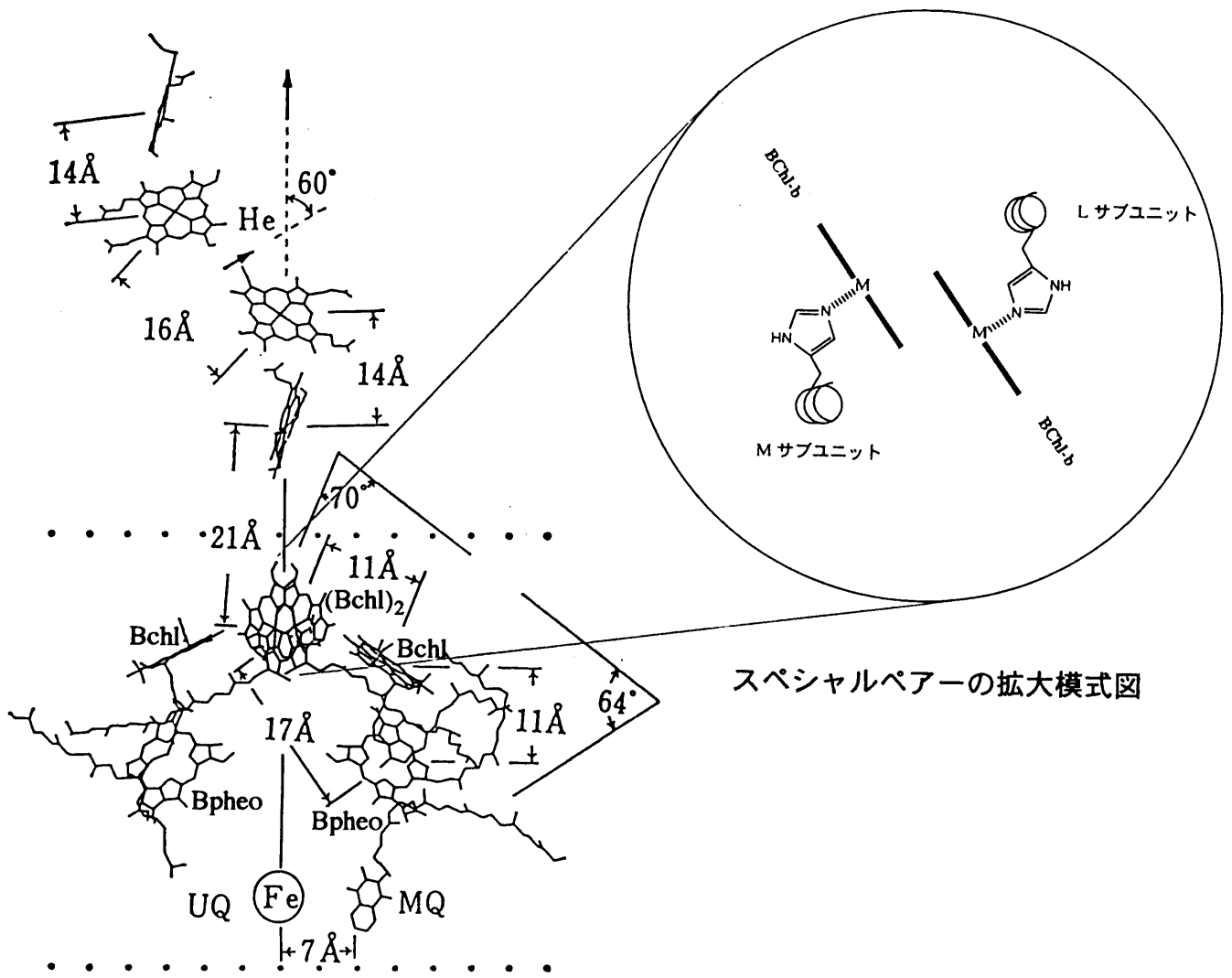
## 1.2 光合成超構造

近年のX線結晶構造解析技術の進歩により、今まではっきりしていなかった光合成の天然超分子構造が、原子レベル（2~3 Å）で明確になり、光合成のエネルギー移動や電子移動のメカニズムがその立体構造から議論されるようになってきた。

### a. 反応中心

1984年にDeisenhoferらによって報告された紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas viridis* の反応中心（RC）のX線構造解析（分解能 3 Å）の結果<sup>2)-4)</sup>により、光合成初期過程の電子移動経路が、膜タンパクに固定化されたバクテリオクロロフィル（Bchl）およびバクテリオフェオフィチン（Bpfeo）の3次元配置（図 1-1）によって制御されていることが明確となった。

反応中心（RC）において、バクテリオクロロフィル（Bchl）の2量体は、スペシャルペアーと呼ばれている。この構造を拡大して模式的に図 1-1 中に示した。Bchl-b の中心金属に膜タンパク中のヒスチジン残基（イミダゾール基）が配位することで Bchl-b 同士が中心をずらしてスタッキングした構造に組織化されていることが分かる。スペシャルペアーは、光エネルギーの受容、光合成初期過程の電子供与体の機能を司り、励起された電子を 2.8 ps で一方のバクテリオフェオフィチン（Bpfeo）に移し、メナキノン（MQ）を経てユビキノン（UQ）に電子を渡す。MQ は近傍に存在する Fe<sup>3+</sup> と強く相互作用しているため、1 電子伝達体として働いている。



スペシャルペアーの拡大模式図

図 1-1<sup>1)</sup> 紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas viridis* の反応中心の構造と  
そのスペシャルペアーの拡大模式図

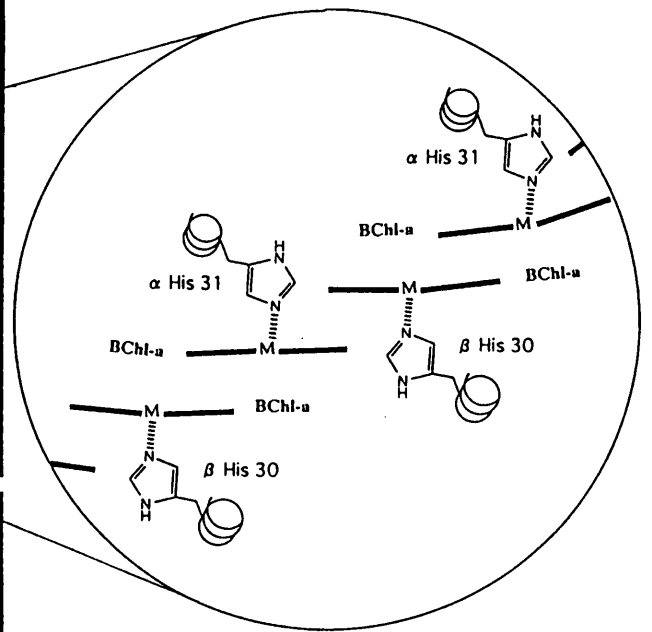
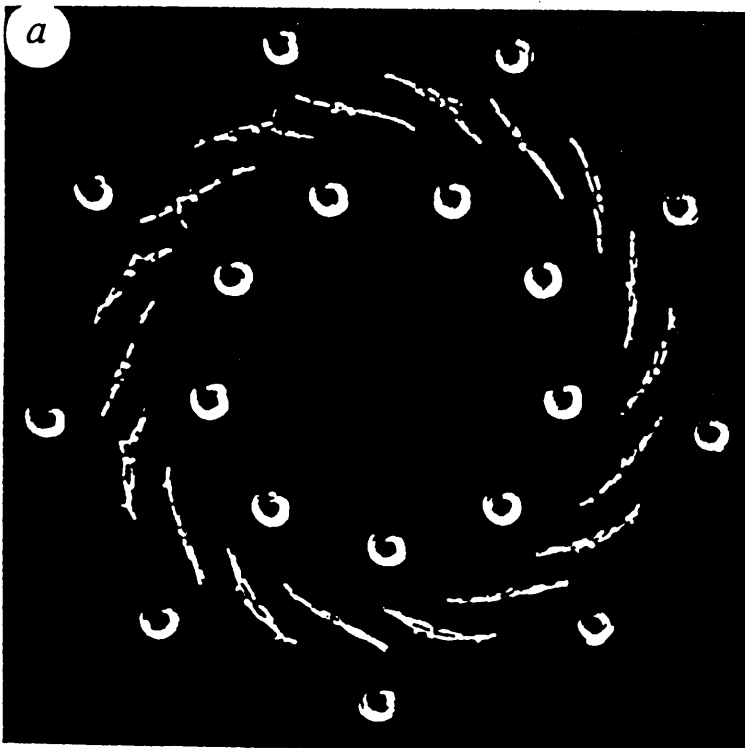
一方、電子を失ったスペシャルペアーは、シトクロム c のヘムにより還元され、もとの状態に戻る。RC に結合している最終の電子受容体である UQ は、2 回の光電荷分離過程により 2 電子還元され、同時に 2 個の H<sup>+</sup>を取り込んでキノール型になり、電荷分離状態を安定化しているものと考えられている。また、他の紅色光合成細菌についても同様な構造を取っていることが調べられている<sup>5)</sup>。

シアノバクテリア、藻類、高等植物など（反応中心を 2 つ有する）の光化学系 II 反応中心（PS II）の X 線構造解析は、まだ報告されていないが、膜タンパクのアミノ酸配列の相同性<sup>6), 7)</sup>が指摘され、このことより他の光合成生物の PS II も紅色光合成細菌の RC とほぼ同様の構造を取っているものと考えられている。一方、光化学系 I 反応中心（PS I）については、1993 年に X 線構造解析により分解能 6 Å ではあるが、紅色光合成細菌の RC とは異なった反応中心の構造が明らかとなっている<sup>8)</sup>。

#### b. 光捕集アンテナ錯体

1995 年に McDermott らによって報告された紅色光合成細菌 *Rhodospseudomonas acidophila* の光捕集アンテナ錯体(LH2)の構造解析（分解能 2.5 Å）の結果<sup>9)</sup>より、光合成の効率の良い光捕集やエネルギー移動のメカニズムが、膜タンパクに組織化されたバクテリオクロロフィル-a (Bchl-a) のリング構造（図 1-2）にあることが明確となった。

光捕集アンテナ錯体(LH2)は、B800 及び B850 と呼ばれる 2 つの Bchl-a の組織体からなる。B800 は、800nm に吸収を持ち、9 個の Bchl-a が十分に離れてリング構造に組織化されている。また、B850 は、850nm に吸収を持ち、18 個の Bchl-a が接近し、相互作用したリング構造に組織化されている。B850 の構造を拡大した模式図を図 1-2 中に示した。BChl-a が、膜タンパク中のヒスチジン残基（イミダゾール）の配位によって、見事に固定化され、中心をずらして連続的にスタッキングした構造に組織化されていることが分かる。また、このスタッキング構造からなるリング構造



B850 の拡大模式図

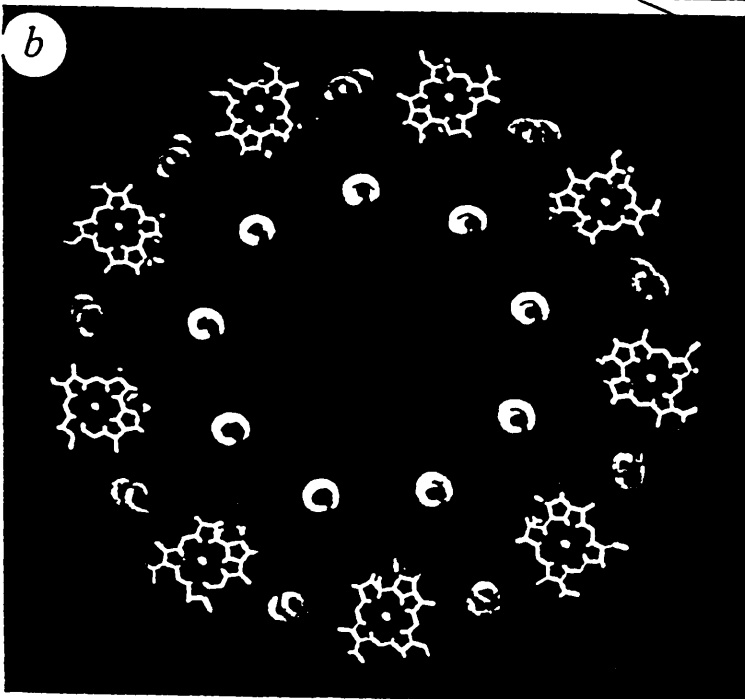


図 1-2<sup>9)</sup> 光捕集アンテナ錯体 (LH2, 上: B850, 下: B800) と B850 の拡大模式図

体は、このなかに B800 で吸収した光エネルギーを非局在化できるエネルギー蓄積体として機能していると考えられている。一方、光捕集アンテナ錯体(LH1)、B875 については、1995 年に X 線構造解析により分解能 8.5 Å ではあるが、内部に反応中心 (RC) を有するリング構造<sup>10)</sup>が明らかとなっており、光エネルギーを蓄えた多くの LH2 から LH1 さらに RC にエネルギー移動を起こす仕組みであると考えられている。これまでも Bchl-a からなる緑色光合成細菌の膜タンパク質の X 線構造解析 (2.8 Å)<sup>11)</sup>や高等植物の集光性クロロフィル a/b タンパク複合体 (LHC-II) の X 線構造解析 (3.4 Å)<sup>12)</sup>がなされていたが、それらは、どちらかと言うとバクテリオクロロフィルやクロロフィルを適当な間隔で固定させただけの感じの構造であった。

このほかにも、緑色光合成細菌のあるものは、クロロソームと呼ばれる光捕集アンテナ錯体を形成している。クロロソームは、細胞膜の内側に付着しており、膜タンパクがなくてもバクテリオクロロフィル c, d のみで自己組織化した構造体であると考えられている。これまでにバクテリオクロロフィル c, d のヒドロキシル基の中心金属への配位を用いた自己組織体等が提唱されている<sup>13)</sup>が、その構造はいまだ明らかではない。

### 1.3 本研究の目的

光合成反応中心ならびに光捕集アンテナ機能を司るシステムを自己組織化法を用いて構築することによって、生体膜のエネルギー変換システムの本質的理解を得ると共に、光合成をモデルとする人工エネルギー変換機能を有する分子機能材料を開発することを目指している。そのため、本研究では、クロロフィルやバクテリオクロロフィルの基本骨格を有し、人工的にさまざまな置換基の導入が可能なポルフィリンにさまざまな配位子を導入し、金属への配位や水素結合を用いた自己組織化により、光合成反応中心 (スペシャルペアー) や光捕集アンテナ錯体の人工構築を目的とする。

## 1.4 本論文の構成

第1章では、現在までに明らかにされている光合成の超構造を説明し、その人工構築の目的について述べた。第2章では、光合成反応中心のスペシャルペアーの構造に着目し、イミダゾールを導入したポルフィリンの自己組織化によりその良好な人工モデルを提出する。第3章では、ビスイミダゾール置換ポルフィリンの中心金属や回転異性体を選択することで組織化を制御し、光捕集アンテナ錯体 (LH2) の B850 に見られる連続した  $\pi$  スタッキング構造体を提出する。第4章では、光合成の光駆動プロトンポンプ機能を目指して、イミダゾールの水素結合を用いた自己組織化について検討する。第5章では、自己組織化ポルフィリンの電導率及び活性化エネルギーを測定することでその組織化能を評価し、 $\pi$ -スタッキングに基づく超分子電導体の可能性について検討する。第6章では、ヒドロキノンを導入したポルフィリンを合成し、緑色光合成細菌のクロロソームに見られるようなヒドロキシル基の Mg への配位を用いた自己組織化により人工アンテナ錯体の形成について検討する。第7章では、さらに強力な組織体の構築を目指してヒドロキノンを導入したポルフィリンのヒドロキシル基のプロトン塩基で解離させたフェノラート型アニオンと金属カチオンとの静電的相互作用に基づく自己組織化について検討する。これまでポルフィリンの中心金属を用いた自己組織化について報告してきたが、第8章では、外部金属を用いた金属錯化により安定で強力な人工アンテナ錯体の構築を目指してオキシシ (8-ヒドロキシキノリン) を導入したポルフィリンを合成し、オキシシのプロトンが解離したオキシナートアニオンと金属カチオンによる自己組織化について検討する。

## 参考文献

- 1) 宮地重遠編, 光合成 (現代植物生理学 1), 朝倉書店, 東京, (1992).
- 2) J. Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984).
- 3) J. Deisenhofer, O.Epp, K.Miki, R.Huber, and H.Michel, *Nature (London)*, **318**, 618 (1985).
- 4) J. Deisenhofer and H.Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 829 (1989).
- 5) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, and D. C. Rees, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **84**, 5730 (1987).
- 6) O. Nanba and K. Satoh, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **84**, 109 (1987).
- 7) K. Satoh, *Physiol. Plant.*, **72**, 209 (1988).
- 8) N. Krauss, W. Hinrichs, I. Witt, P. Fromme, W. Pritzkow, Z. Dauter, C. Betzel, K. S. Wilson, H. T. Witt, and W. Saenger, *Nature (London)*, **361**, 326 (1993).
- 9) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, and N. W. Isaacs, *Nature (London)*, **374**, 517 (1995).
- 10) S. Karrasch, P. A. Bullough, and R. Ghosh, *EMBO J.*, **14**, 631 (1995).
- 11) R. E. Fenna and B. W. Matthews, *Nature (London)*, **258**, 573 (1975).
- 12) W. Kuhlbrandt, D. N. Wang, and Y. Fujiyoshi, *Nature (London)*, **367**, 614 (1994).
- 13) 大須賀篤弘, 化学, **51**, 56 (1996).

## 第2章 イミダゾール置換ポルフィリンの金属配位による2量体への自己組織化 (スペシャルペアーモデル)

### 2.1 はじめに

紅色光合成細菌の反応中心のスペシャルペアー<sup>1)・2)</sup>は、膜タンパク中のヒスチジン残基 (イミダゾール基) の配位によって固定化され、バクテリオクロフィル-b (Bchl-b) が中心をずらしてスタッキングした2量体に組織化されている (図 2-1a)。光合成反応初期過程においてスペシャルペアーは、アンテナ錯体からのエネルギーの受容体、最初の電子供与体として機能すると考えられているが、膜タンパク質から、2量体の状態を取り出して調べるわけにもいかず (膜タンパク質が無ければ、ばらばらになってしまう)、その物性評価は、モデルを用いた研究に委ねられていた<sup>3)・6)</sup>。これまでにポルフィリンを共有結合でつないださまざまな2量体<sup>7)・12)</sup>も報告されているが、合成が困難なわりにはスペシャルペアーからほど遠い構造であった。

スペシャルペアーは、膜タンパク質からのびたイミダゾール基の配位によって膜タンパク質に固定化されている (図 2-1a) ので、もしポルフィリン分子内にイミダゾール基を導入できれば、膜タンパク質が無くても自己組織化によりスペシャルペアーのような中心をずらしてスタッキングした2量体の形成が期待されるはずである (図 2-1b)。そこで我々は、イミダゾール基を導入したポルフィリンを合成し、その金属錯体の溶液中での自己組織化について検討した。

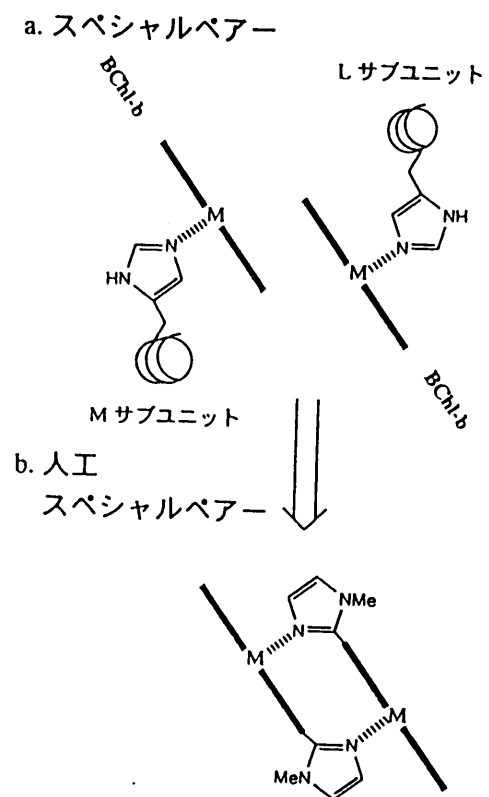


図 2-1 スペシャルペアーとそのモデル化



## 2.2 N-メチルイミダゾール置換ポルフィリン

### a. 合成と精製

対面するメソ位置に2つの N-メチルイミダゾール基を導入した新規ポルフィリン **1**、及びその Zn 錯体 **2** を図 2-2 に示したスキームに従って合成した。

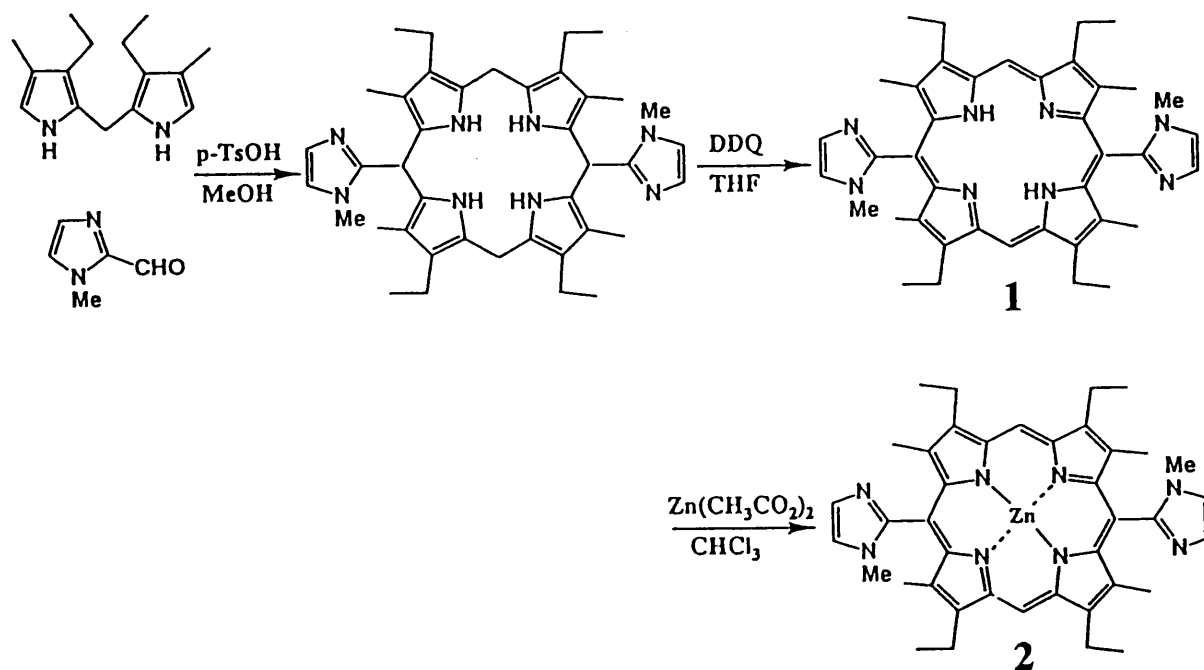


図 2-2 ビス(N-メチルイミダゾール)置換ポルフィリンの合成スキーム

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチルジピリルメタン<sup>13)</sup>、N-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>14)</sup>をメタノール中、パラトルエンスルホン酸存在下に反応させ、ポルフィリノーゲンを得、これをTHF中、DDQで酸化することによりポルフィリン**1**を合成し、塩基性アルミナを用いたカラムクロマトにて精製した(収率  $Y=2\%$ )。 **1** に酢酸亜鉛を加えクロロホルム中で還流することにより Zn 錯体 **2** を合成し、カラムクロマトにて精製した( $Y=74\%$ )。

### b. <sup>1</sup>H-NMR スペクトルによる同定

N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリン **1** の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル(90MHz)を 図 2-3 に示す。

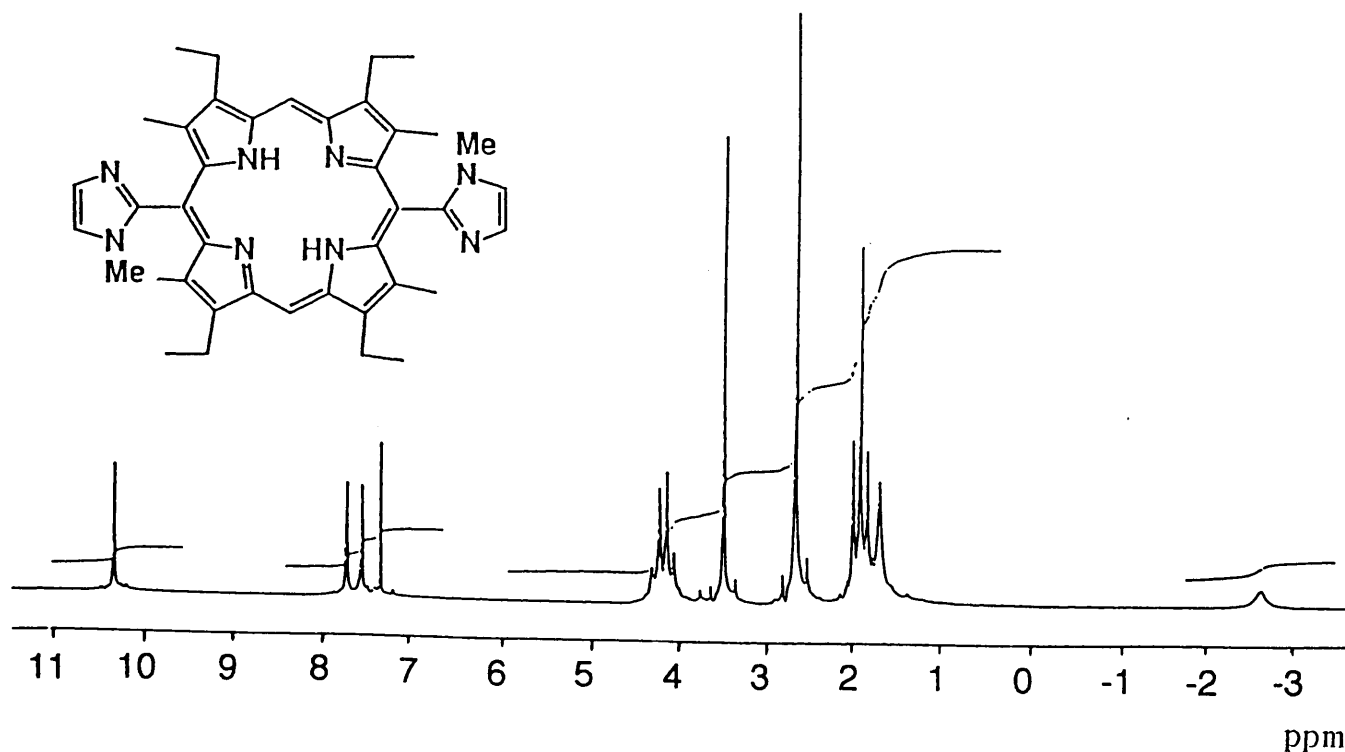


図 2-3 ビス(N-メチルイミダゾール)置換ポルフィリン **1** の 90MHz  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル( $\text{CDCl}_3$ )

低磁場のピーク( $\delta$  10.3) はポルフィリン環のメソ位のプロトンを、一方、高磁場のピーク( $\delta$  -2.8) は内側のピロールの N-H プロトンを示しており、ポルフィリンに特徴的なピークが得られた。また、 $\delta$  7.5, 7.6 のピークは N-メチルイミダゾールのオレフィン性プロトン、 $\delta$  3.4 は N-メチルプロトンを、 $\delta$  4.1, 1.8 のピークはエチル基、 $\delta$  2.6 のピークはメチル基のプロトンを示しており、N-メチルイミダゾールを導入したエチルメチルポルフィリンが合成されたことが確認された。

### c. 吸収スペクトルによる同定

ポルフィリン **1**、及び Zn 錯体 **2** の吸収スペクトルの結果を図 2-4 に示した。

ポルフィリンに特有な Soret 帯、Q バンドを確認し、Q バンドの変化より **2** に金属が導入されていることが分かった。また、マススペクトルより Zn を導入した目的の分子量を確認した。以上の結果より、N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリン **1** とその Zn 錯体 **2** の合成に成功したことが分かった。

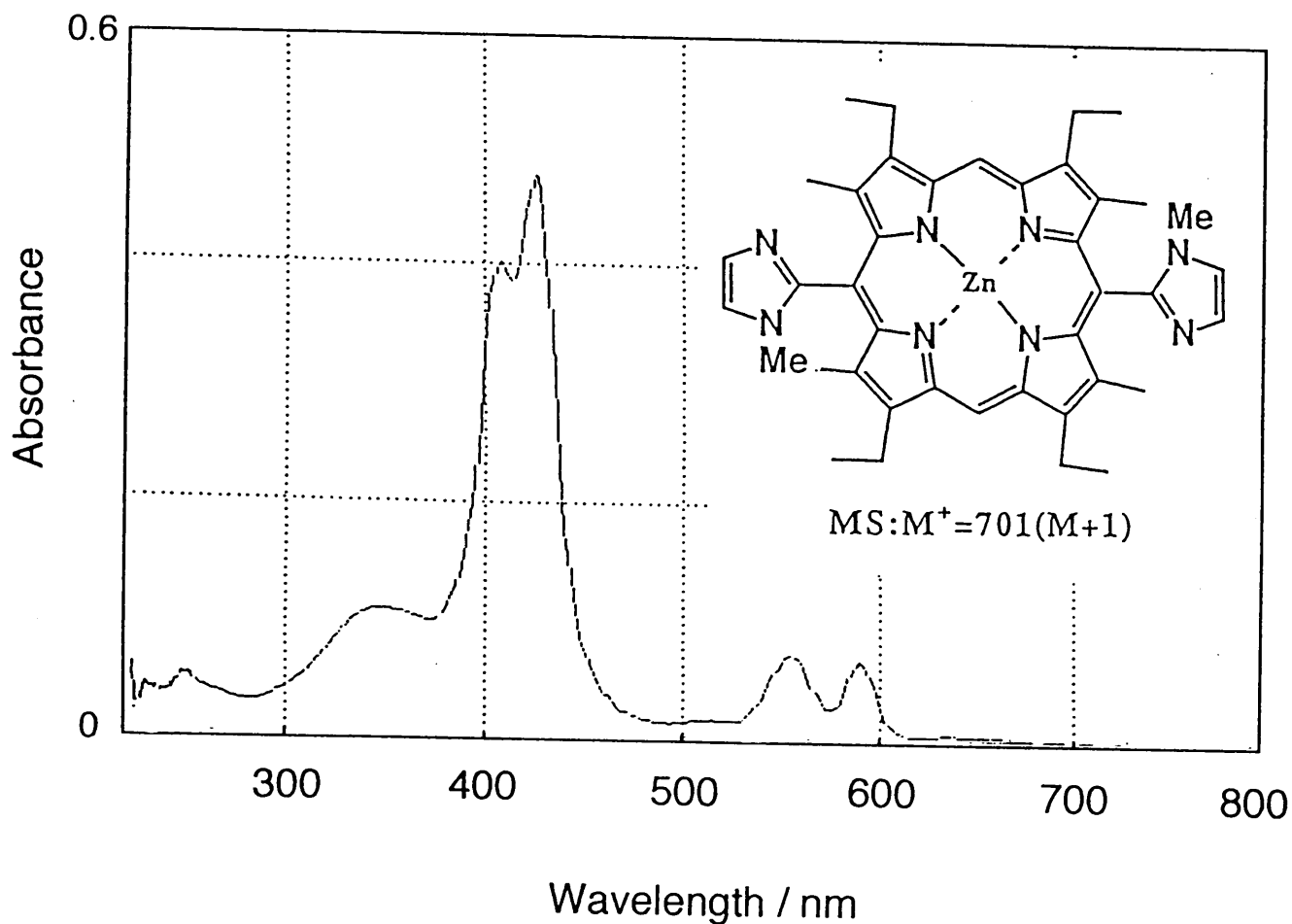
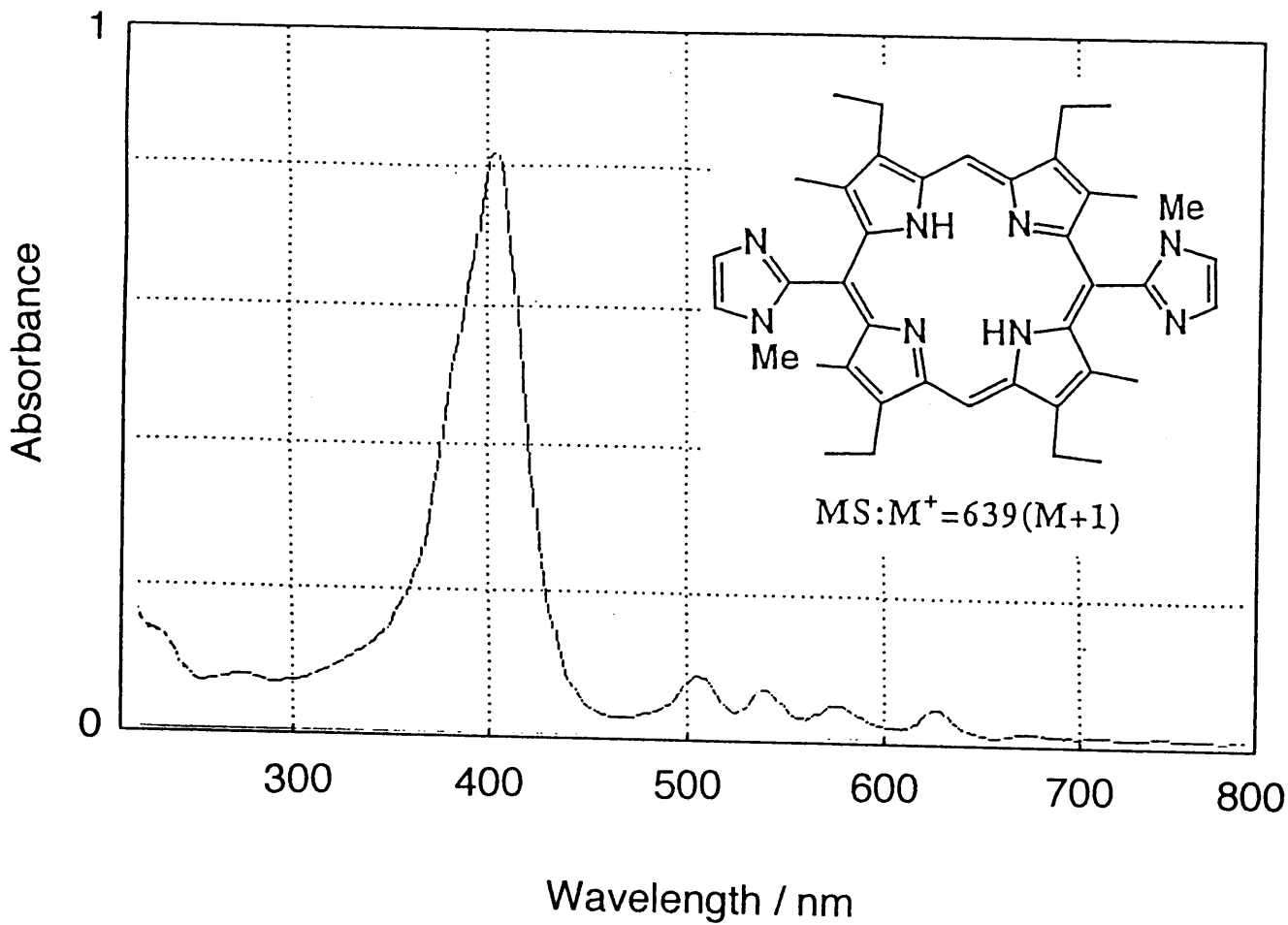


図 2-4 フリーベース1 及び Zn 錯体 2 の吸収スペクトル(CHCl<sub>3</sub>)とマスマスペクトルの結果

## 2.3 Zn 錯体の 2 量体への自己組織化

### a. 吸収・蛍光スペクトル

N-メチルイミダゾールの導入によるスタッキングの効果について検討するため、N-メチルイミダゾール基のないオクタエチルポルフィリン (OEP) 及びその金属錯体 Zn(OEP)、Zn(OEP)(MeIm)を比較対象とし、吸収・蛍光スペクトルの比較を行った(表 2-1)。

表 2-1 ポルフィリンの吸収・蛍光スペクトル (CHCl<sub>3</sub> 中)

Porphyrin	Absorption				Fluorescence (nm)
	Soret Band (nm)	Half Band Width (nm)	Q band (nm)	Peak Ratio $\epsilon_{\alpha}/\epsilon_{\beta}$	
OEP	401	44	500, 533, 567, 619		621, 685
<b>1</b>	405	41	507, 541, 577, 627		628, 692
Zn(OEP)	403	15	533, 569	1.56	573, 623
Zn(OEP)(MeIm) <sup>a</sup>	417	13	546, 581	0.80	583, 634
<b>2</b>	408, 426	-39	556, 591	0.98	594, 647

<sup>a</sup>  $1.67 \times 10^{-6}$  M Zn(OEP) in the presence of 0.1 M N-methylimidazole in chloroform.

OEPの吸収スペクトルは紫外域にポルフィリンに特有な Soret 帯を、可視域に4本のQバンドを示すが、今回合成した N-メチルイミダゾール基を導入したポルフィリン **1** も、同様のスペクトルが得られた。また、OEPを Zn(OEP)にすると、Qバンドが2本に変化する。今回合成した N-メチルイミダゾール基を導入したポルフィリンの Zn 錯体 **2** も、同様にQバンドが2本に変化することから、錯体が形成されたことが分かるが、Zn(OEP)と比べて大きく異なり、Soret 帯の顕著な分裂(18nm)とQバンドの長波長シフト(20nm 以上)及び、Qバンドの強度比である  $\epsilon_{\alpha}/\epsilon_{\beta}$  比(長波長側から  $Q_{\alpha}$ 、 $Q_{\beta}$  と定義)の減少が見られた。

この Soret 帯の分裂は、N-メチルイミダゾールの協同的な配位によってもたらされるポルフィリン分子間の相互作用を示している(次の b. の項で詳しく述べる)。また、 $\epsilon_{\alpha}/\epsilon_{\beta}$  比の減少は N-メチルイミダゾールの軸配位を示唆している<sup>15), 16)</sup>。N-メチルイ

N-メチルイミダゾールの軸配位による効果についての知見を得るため、1 クロロホルム中、 $1.67 \times 10^{-6} \text{M}$  の Zn(OEP)に N-メチルイミダゾール (MeIm)を徐々に添加し、吸収スペクトルを測定した(図 2-5)。

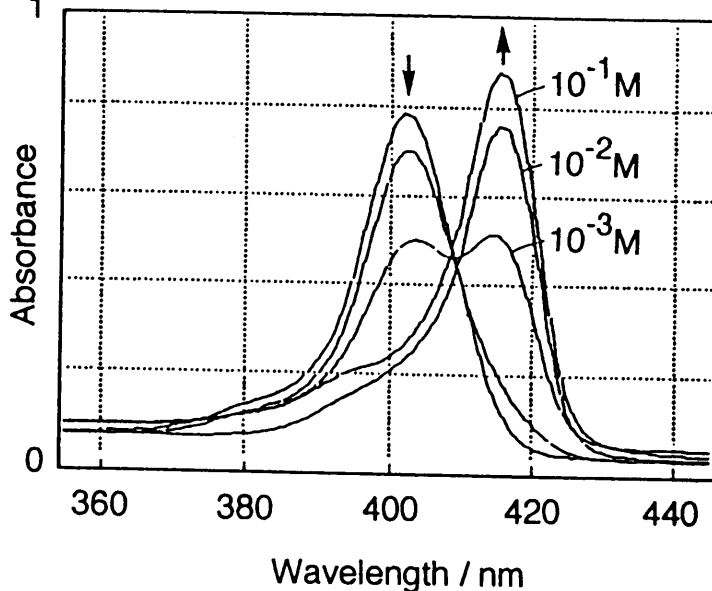


図 2-5 Zn(OEP)への MeIm の配位 (CHCl<sub>3</sub> 中)

Soret 帯は、403nm から等吸収点 410nm を通り、飽和値である 417nm にシフトしたが、完全に飽和させるには、 $10^{-1} \text{M}$  の N-メチルイミダゾール (MeIm)が必要であった。

それに対して、N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリンの Zn 錯体 **2** は、 $10^{-6} \text{M}$  においても完全に配位が起こっており、単量体は検出されなかった。また、 $10^{-9} \text{M}$ (蛍光スペクトルの限界)においても単量体は検出されず、N-メチルイミダゾールの協同的な配位が、単純な配位よりも非常に(少なくとも  $10^8$  倍 ( $10^{-1} \text{M} / 10^{-9} \text{M}$ ) 以上)安定であることが分かった。

Zn(OEP)に N-メチルイミダゾールが軸配位することにより、Q-バンド並びに蛍光が長波長シフトするが、**2** は Zn(OEP)(MeIm)より更に長波長シフトすることが分かった。この Q-バンドや蛍光の長波長シフトはポルフィリン分子間のスタッキングによる  $S_1$  状態の混成<sup>17)</sup>に基づくものであると考えられる。スペシャルペアーがスタッキングした **2** 量体を形成することでエネルギー受容体として機能していることを考えるとこの結果は興味深い。

## b. 遷移双極子相互作用による Soret 帯の分裂

共有結合で架橋されたポルフィリンの 2 量体や多量体の吸収スペクトルの分裂やシフトについては、励起子結合理論<sup>18)-20)</sup>によって説明されている。この理論を用いると、2 量体の形成による Soret 帯の分裂が説明できる。一般にポルフィリンには、図 2-6 のような、2 つの向きの遷移双極子( $M_{\parallel}$ ,  $M_{\perp}$ )が存在すると言われるが、2 量体を形成することにより  $M_{\parallel}$  と  $M_{\parallel}$  (head to tail)が相互作用し、長波長シフトを、 $M_{\perp}$  と  $M_{\perp}$  (face to face)が相互作用し、短波長シフトを起こすことから、Soret 帯が分裂したと考えられる。Soret 帯の分裂エネルギー  $\Delta E$  は  $1035\text{cm}^{-1}$  であり、この値は共有結合で架橋した他の 2 量体<sup>10)-11)</sup>の中でも大きな値であり、分子間相互作用の強さを反映しているものと思われる。

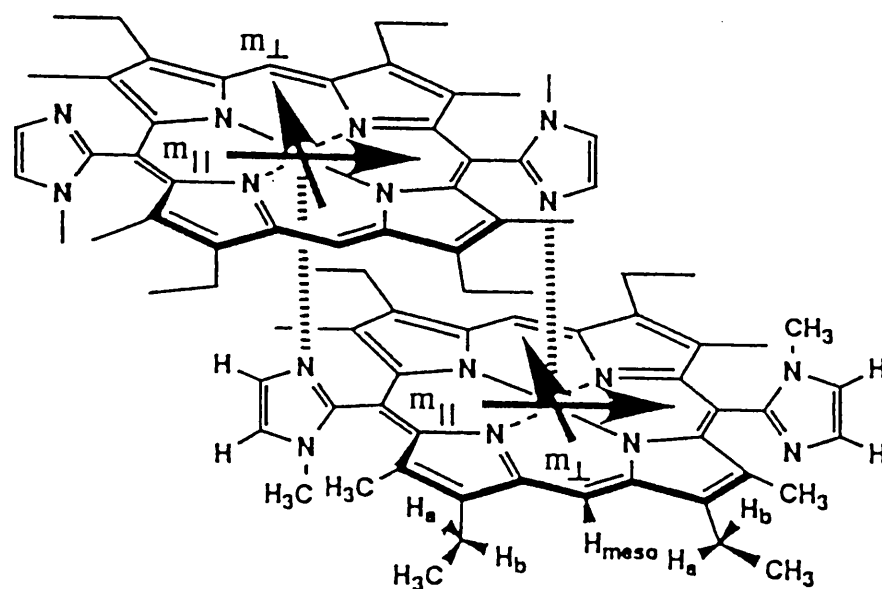


図 2-6 遷移双極子相互作用による Soret 帯の分裂

c.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

Zn 錯体 **2** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル(図 2-7)は、2 量体の形成により、 $C_2$  対称性を失い、複雑なものとなった。

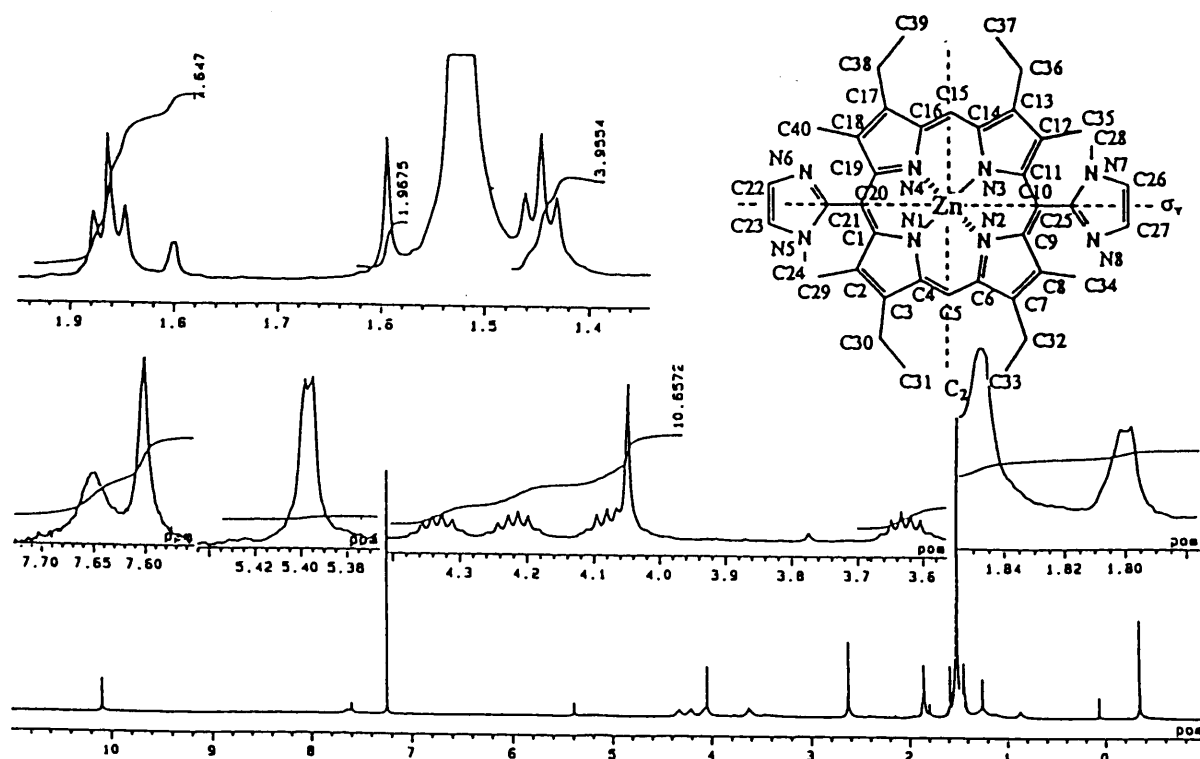


図 2-7 Zn 錯体 **2** の 500MHz  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル ( $\text{CDCl}_3$  中)

図中の Zn 錯体の左半分がスタッキングしているとする、スタッキング部位のエチル基のメチル(C31-, C39-H)のピーク(1.446ppm, t, 6H)は、非スタッキング部位のエチル基のメチル(C33-, C37-H)のピーク(1.864ppm, t, 6H)よりも高磁場シフトしていることが分かった。また、スタッキング部位のメチル基(C29-, C40-H)のピーク(-0.342ppm, s, 6H)は、非スタッキング部位のメチル基(C34-, C35-H)のピーク(2.631ppm, s, 6H)よりも大きく高磁場シフトしていることが分かった。さらに、イミダゾールのオレフィン(C26-, C27-H)のピークは、7.601ppm, 7.651ppm(s, 各々1H)に出るが、スタッキング部位(C23-, C22-H)では、同じ強度のプロトンがやや分裂して 5.397ppm, 1.801ppm(各々1H)に出ることが分かった。また、スタッキング部位の N-メチル(C24-H)のピークは 1.593ppm(s, 3H)に高磁場シフトし、非スタッキング部位の N-メチル

(C28-H)はフリーベースの時よりも低磁場シフト(3.365ppm(s, 3H)→4.049ppm(s, 3H))して現れた。この低磁場シフトは、隣接したイミダゾールの環電流のためであると考えられ、N-メチル基がトランスの関係になっていることが推定できる。さらに、エチル基のメチレン(C30-, C32-, C36-, C38-H)はスタッキングにより、非等価となり、ABペアタイプのセクステットを与えた。

より詳しいプロトンの相関について情報を得るため、2D-NMR(COSY, NOESY, PROESY)スペクトルによる測定を行った。COSY スペクトルより、AB ペアとして出ている4つのセクステット 3.627, 4.074, 4.206, 4.334ppm (各々2H, C30-, C32-, C36-, C38-H)のうち、3.627ppm と 4.334ppm に相関が見られ、さらにこれらのピークは 1.446ppm(t, 6H)と相関が見られた。また、4.074ppm と 4.206ppm に相関が見られ、これらのピークは 1.864ppm(t, 6H)と相関が見られた。また、1.801ppm と 5.397ppm(各々1H)に、7.601ppm と 7.651ppm(各々1H)に相関が見られた。以上の結果より、2量体の構造を図2-8のように帰属した。

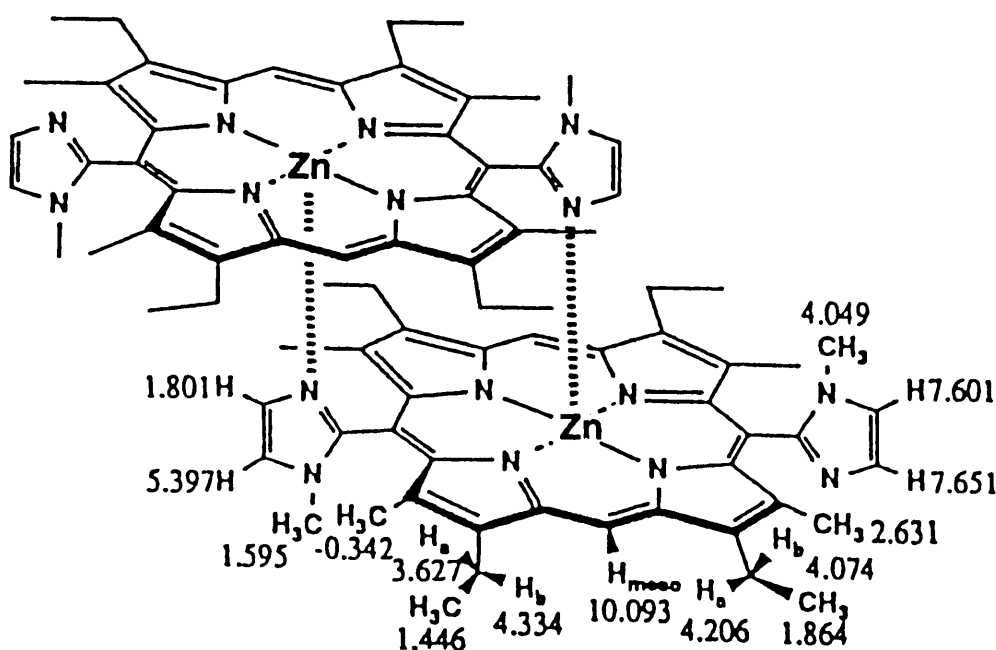


図2-8 Zn 錯体 2 の <sup>1</sup>H-NMRケミカルシフトの帰属



NMRスペクトルの帰属より、スタッキング部位での顕著な高磁場シフトが観測された。また、NOESY スペクトルより、図 2-9 のような 2 量体構造の交換に基づくプロトンの相関が見られたが、スタッキング部位の高磁場側のプロトンと、非スタッキング部位の低磁場側のプロトンとの積分比は 1 対 1 であることから、2 量体であることが明らかとなった。

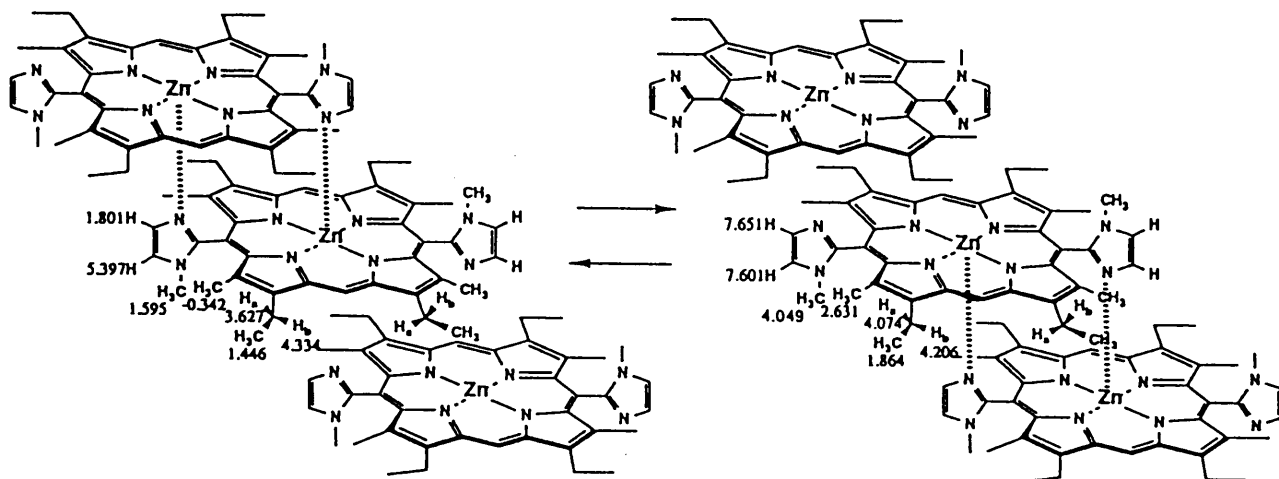


図 2-9 構造の交換に基づくプロトンの相関  
(左図と右図の対応する位置にあるプロトンに相関が見られた)

もし、ここで  $n$  量体を取っていけば、高磁場側のプロトンと低磁場側のプロトンとの積分比は、 $(n - 1)$  対 1 で与えられることになる。

また、PROESY スペクトル(図 2-10)では、空間を介した隣接プロトン間の相関(NOE: 図中の図の矢印で示した)が見られた。

C29-H と C30-Ha とに NOE が見られたが、C30-Hb とは見られなかった。一方、C34-H は、C32-Ha と C32-Hb の両方に NOE が見られた。また、C30-Hb と C5-Hmeso とに NOE が見られたが、C30-Ha と C5-Hmeso との間には見られなかった。一方、C32-Ha、Hb は両方とも C5-Hmeso との間に NOE が見られた。このことより、C31 のメチル基がスタッキングしたポルフィリン面との立体反発を避ける形でコンホメーションを固定していることが分かった。さらに、その結果、C30-Hb は、C29-H から離れた位置にあるため低磁場シフトを起こしていることも理解できた。

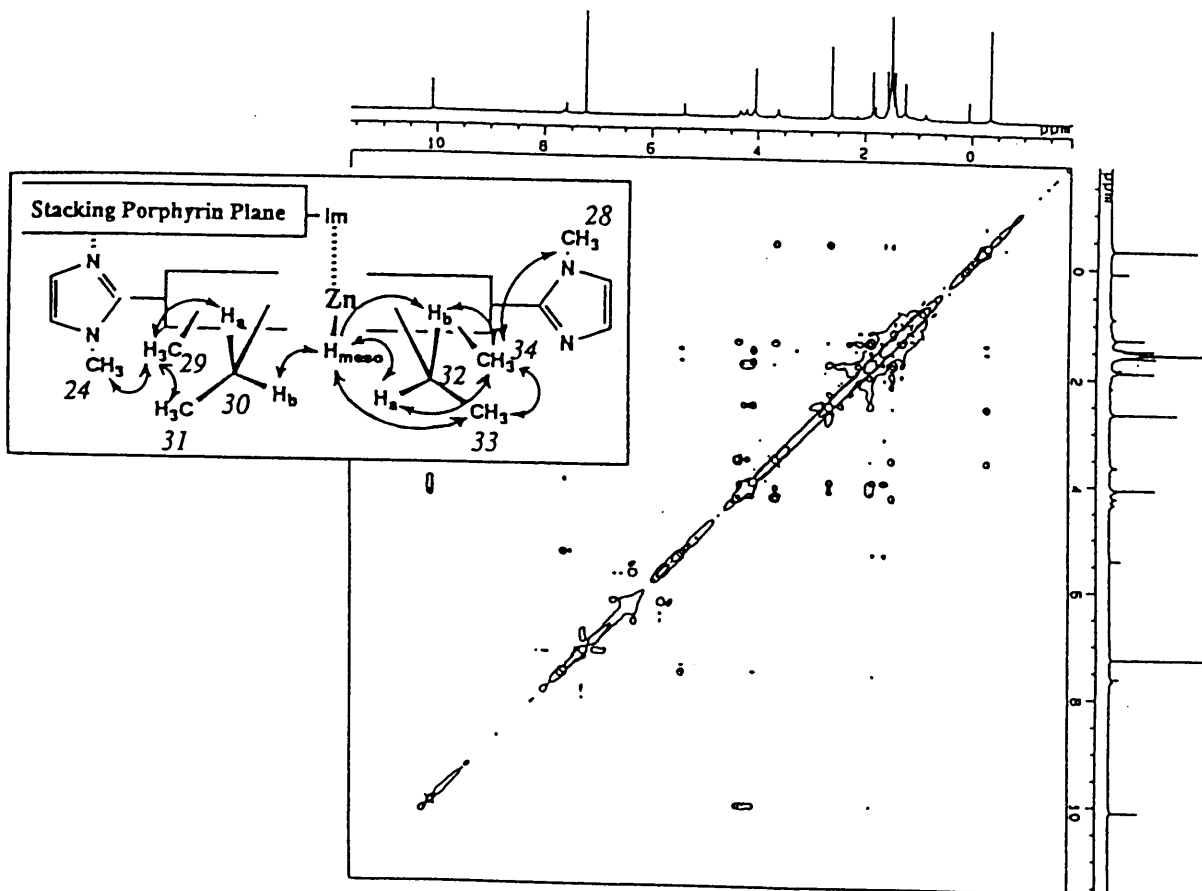


図 2-10 Zn 錯体 2 の 500MHz, PROESY スペクトルと隣接プロトン間の相関図

以上の結果より、Zn 錯体 2 は中心をずらしてスタッキングした 2 量体(図 2-11)であることが明らかとなった。

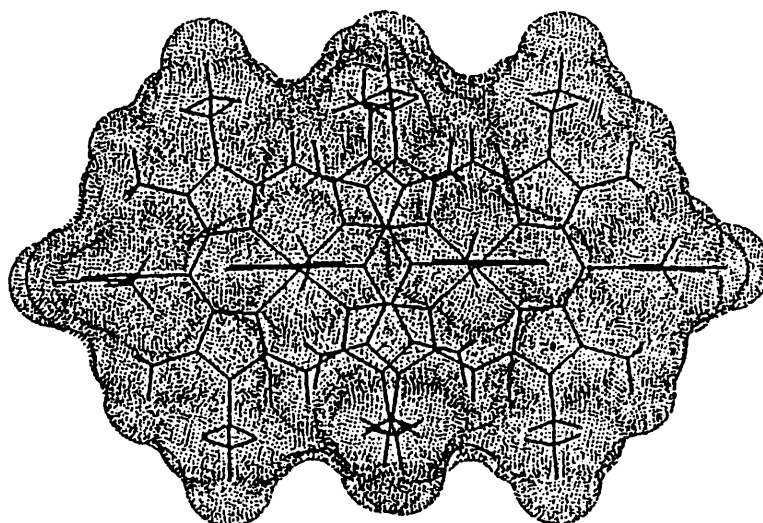
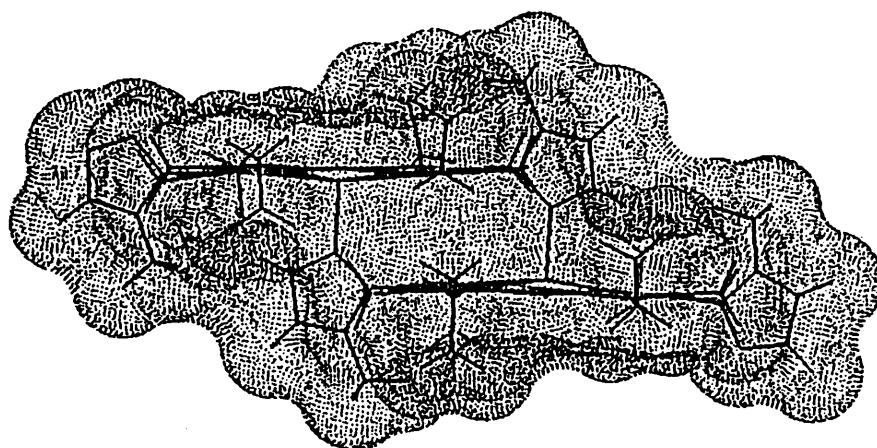


図 2-11 Zn 錯体 2 の協同的な配位による 2 量体の組織化  
(図は分子力場計算による推定構造: 上図は横側から、下図は上から見た構造)

#### d. 分子量測定

FABmass による Zn 錯体 **2** の分子量を測定したが、分子量 701(M+1)で 2 量体が分解した単量体のピークしか得られなかった。そこで、クロロホルム中でVPO(Vapor Pressure Osmometry)による分子量測定を行ったところ 1340±120 を与え、2 量体の計算値 1400 と実験誤差内で一致することが分かった。

#### e. 蛍光強度、蛍光寿命測定

Zn 錯体 **2** の蛍光強度を Zn(OEP), Zn(OEP)(MeIm) の蛍光強度と比較して表 2-2 に示した。

表 2-2 Zn(OEP), Zn(OEP)(MeIm), **2** の蛍光強度(CHCl<sub>3</sub>)

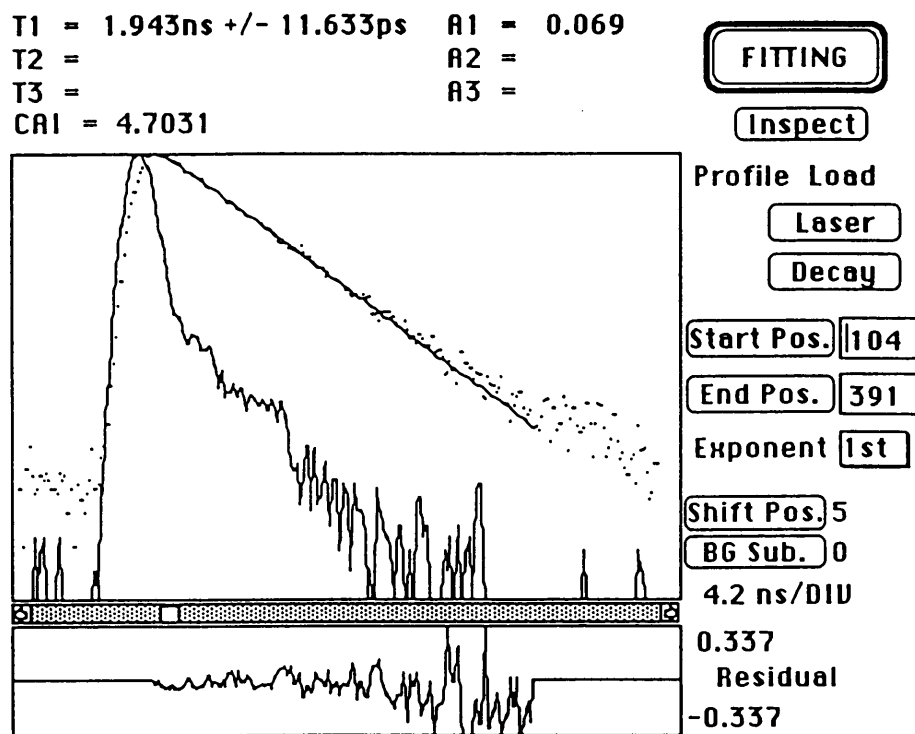
	蛍光 (強度) %		蛍光 (強度) %	
Zn(OEP)	573 (459)	100	623 (73.5)	100
Zn(OEP)(MeIm)	583 (318)	69	634 (71.1)	97
<b>2</b>	594 (233)	49	647 (53.5)	73

なお、Zn(OEP)と Zn(OEP)(MeIm)の等吸収点である 410nm(吸収強度 0.5)を励起した。**2** については、410nm の吸収強度が 0.5 になるように調製した。

Zn(OEP)の蛍光強度を 100%として、蛍光強度を比較すると MeIm の配位によって、蛍光強度が減少する(69%, 97%)ことが分かったが、**2** はさらに蛍光強度が減少する(49%, 73%)ことが分かった。

また、蛍光寿命測定を行ったところ、Zn(OEP)は  $\tau = 1.726\text{ns}$ 、Zn(OEP)(MeIm)は  $\tau = 2.090\text{ns}$  で配位により長くなったが、**2** は  $\tau = 1.943\text{ns}$  (図 2-12) で Zn(OEP)(MeIm) より短くなることが分かった。

Zn(OEP)に MeIm が配位すると蛍光強度は減少するが、蛍光寿命は長くなっており、蛍光強度と寿命の相関については、疑問点が残った。この原因としては、測定溶媒が異なること、Zn(OEP)に MeIm を配位させるため大過剰の MeIm を用いたことの影響が考えられる。今後、溶媒効果、大過剰の MeIm の効果を検討する必要がある。



Profile Informations	
Fwhm	1.6ns
Peak Position	= 4.1ns
Intensity	= 858[counts]

図 2-12 Zn 錯体 **2** の蛍光寿命測定の結果 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> 中)

## f. 酸化還元電位 (CV) 測定

Zn(OEP)と Zn 錯体 **2** の酸化還元電位 (Cyclic Voltammetry) の測定結果を図 2-13 に示した。

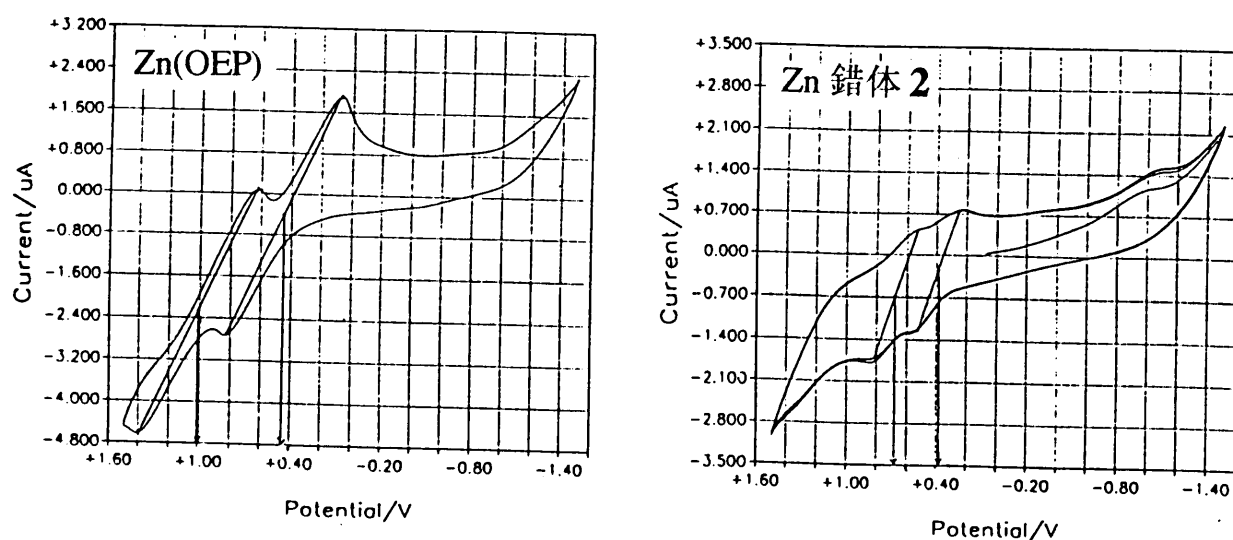


図 2-13 Zn(OEP)と Zn 錯体 **2** のサイクリックボルタンメトリー測定  
(比較電極 Ag/Ag<sup>+</sup>, 溶媒 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 支持電解質 TBAP 0.1M, 掃引速度 100mV/s)

それぞれの 1 電子酸化電位  $E_{1/2}(O_1)$ 、及び 2 電子酸化電位  $E_{1/2}(O_2)$  を求め表 2-3 に示した。Zn(OEP)に比べ 2 量体 **2** はイミダゾールが配位しているにも拘わらず、酸化電位が低く酸化されやすい (電子を供与しやすい) ことが分かった。2 量体形成によって配位による電子注入効果を上回って酸化状態の安定化が達成されているものと考えられる。スペシャルペアーが、電子供与体として機能することを考えるとこの結果は興味深い。

表 2-3 単量体 Zn(OEP)と2量体 **2**の酸化還元電位の比較(vs. Ag/Ag<sup>+</sup>)

	Zn(OEP)	<b>2</b>
$E_{1/2}(O_1)$	449 mV	386 mV
$E_{1/2}(O_2)$	1011 mV	679 mV

### g. 錯形成定数（安定度）について

2量体の錯形成定数を求めるため、吸収スペクトルの測定限界( $10^{-7}\text{M}$ )、及び蛍光スペクトルの測定限界( $10^{-9}\text{M}$ )まで濃度を下げて測定したが、スペクトルに変化はなく単量体のピークは検出されなかった。よって、錯形成定数は求まらなかったが、この時点( $10^{-9}\text{M}$ )で数%の単量体が存在するとしても錯形成定数は  $10^{11}\text{M}^{-1}$  以上と考えられ、大変安定な錯体を形成していることが分かった。

また、Zn 錯体 **2** とフリーベース **1** の異種 2 量体が形成されれば、**2** から **1** へのエネルギー移動が起こるため、**2** の蛍光が消光されることが予想されるが、**2** に **1** を 1~10 当量加え、**2** の蛍光強度の変化を測定したが、蛍光強度の変化は見られなかった(図 2-14)。

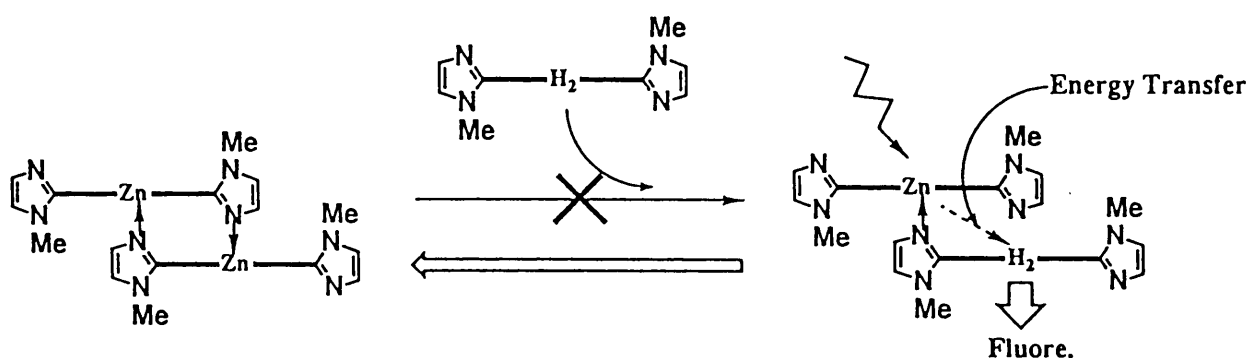


図 2-14 異種 2 量体の形成による Zn 錯体 **2** の蛍光の消光

このことより、1つの配位では 2 量体を形成できないが、2つの N-メチルイミダゾールの Zn への協同的な配位が 2 量体を安定化していることが分かった。

### h. 配位子（配位性溶媒）による 2 量体の解離

Zn 錯体 **2** のクロロホルム溶液( $10^{-6}\text{M}$ )に N-メチルイミダゾールを 0.1M(大過剰)加えると、2 量体が一部解離し、吸収スペクトルの分裂がなくなり、蛍光スペクトルが少し短波長シフトすることが分かった(表 2-4)。

表 2-4 N-メチルイミダゾール(MeIm)添加による 2 量体の解離

	吸収(nm)		蛍光(nm)
<b>2</b>	408,426	556,591	594,647
<b>2+MeIm</b>	422	553,588	591,642

さらに N-メチルイミダゾールを加えると吸収や蛍光が短波長シフトすることから、完全には解離しておらず、2 量体との平衡状態にあることが分かった。

また、メタノールなどの配位性溶媒に対しても Soret 帯の分裂が見られず、一部、解離していることが分かった(表 2-5)。

表 2-5 **2** のメタノール中での吸収・蛍光スペクトル

	吸収(nm)		蛍光(nm)
<b>2</b>	414	553,588	589,639

この溶液を希釈していくと吸収や蛍光がさらに短波長シフトすることから、完全には解離しておらず、単量体と 2 量体との平衡状態にあることが分かった。



## 2.4 まとめ

対面するメソ位に N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリンの亜鉛錯体を合成し、分子間相互作用に基づく Soret 帯の分裂、Q バンドの長波長シフト及び、蛍光の長波長シフトを観測した。2D-NMR によりスタッキング部位の高磁場シフト、コンホメーションの固定を観測し、スペシャルペアーの構造に類似した中心をずらしてスタッキングした 2 量体を明らかにした。また、VPO による分子量測定も 2 量体を示した。この 2 量体の蛍光強度は減少し、蛍光寿命は、短くなることが分かった。また、酸化電位は低く、酸化されやすい構造であることが分かった。この 2 量体は溶液中で非常に安定であり、光合成のスペシャルペアーの良好なモデルを提出した。

## 2.5 実験項

### a. 一般操作

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは日立 R-24 分光計(60MHz)、JEOL EX90 分光計(90MHz)、JEOL Alpha500 分光計(500MHz)を用いて測定した。溶媒は通常  $\text{CDCl}_3$  (を用い、ケミカルシフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準ピークとして  $\delta$  (ppm)で表記した。また、 $\text{CDCl}_3$  に溶けない場合は必要に応じて  $\text{DMSO-d}_6$  や  $\text{CD}_3\text{OD}$  を用いた。 $\text{UV-VIS}$  スペクトルは大塚電子 MCPD-50S を用いて測定した。セルは 10mm 幅のものを用いた。蛍光スペクトルは日立 F-4500 を用いた。蛍光寿命測定は、浜松フォトニクス (株) のピコ秒蛍光寿命測定システム type C4780 を用いて測定した。酸化還元電位は、BAS CV50W を用いて測定した。マススペクトルは JEOL JMS-DX300 を用いて行った。薄層クロマトグラフィー(TLC)はシリカゲル 60F<sub>254</sub> (Merck)、アルミナ 60F<sub>254</sub> TypeE (Merck)を用いた。TLC のスポットはヨウ素発色と紫外ランプ(Short Wave:254nm, Long Wave:365nm)による検出法を併用した。カラムクロマトグラフィーは粒径 0.063-

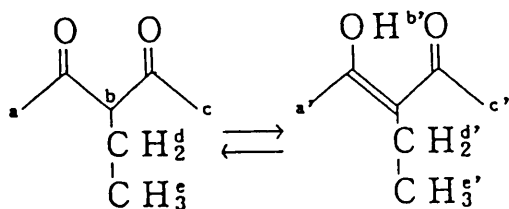
0.200mmのシリカゲル 60 (Merck)とアルミナ 90 basic (activity stage II)(Merck)を担体に用いた。

b. 3-エチルペンタン-2,4-ジオン<sup>21)</sup>

アセチルアセトン 176 g(1.76 mol)、ヨウ化エチル 303 g(1.94 mol)、乾燥アセトン 192 ml、無水炭酸カリウム 218 g(1.58 mol)をメカニカルスターラー、ジムロート冷却器を取り付けた1 lのフラスコに入れ、24時間還流した。フラスコを氷で冷却し、吸引ろ過で固体を除去した。ろ別した固体の中にまだ生成物が含まれているのでアセトン50 mlで3回洗浄、ろ過し、さらにろ液を得た。ろ液の溶媒を常圧で留去した後、アスピレータを用いた減圧蒸留(95~100℃, 50mmHg)にて無色の液体を得た。

収量：137 g(61%)

<sup>1</sup>H-NMR(60MHz,CDCl<sub>3</sub>)



3.4 ppm(t, b, 0.8H)

2.1 ppm(s, a', c', 6.0H)

2.0 ppm(s, a, c, 6.0H)

1.8 ppm(q, d', 1.4H)

1.3 ppm(quint, d, 1.4H)

0.9 ppm(t, e, e', 2.6H)

NMRの結果よりケト・エノール平衡にあるものと思われる。

c. 4-エチル-3,5-ジメチルピロール-2-カルボン酸エチル<sup>22)</sup>

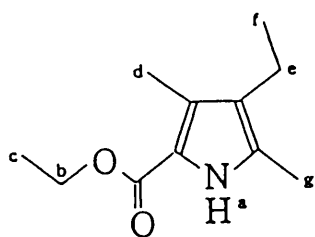
アセト酢酸エチル 39 g(0.3mol)、酢酸 120 mlを500 mlの三口フラスコに入れ、氷冷下中、攪拌しながら滴下漏斗を用いて亜硝酸ナトリウム水溶液(亜硝酸ナトリウム 22.2 g(0.32mol)を水75 mlに溶かしたもの)を1時間30分かけて滴下

( $<14^{\circ}\text{C}$ )した。さらに氷冷下中 3 時間攪拌し、室温にて一晩放置した。翌日、この反応容器に 3-エチルペンタン-2,4-ジオン 38.4 g(0.30mol)を入れ、1 時間 30 分かけて亜鉛粉末を加えた( $<60^{\circ}\text{C}$ )後、ウォーターバスにて 1 時間還流した。さらに、生成物を約 1 kg の氷水中にあけ、冷蔵庫に放置した。吸引ろ過、真空乾燥することによりクリーム色の固体を得た。収量：39.8 g

(68%)

融点測定： $77^{\circ}\text{C} - 82^{\circ}\text{C}$

NMR(60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



4.1 ppm(q, b, 2.0H)

2.4 ppm(q, e, 2.3H)

2.2 ppm(s, d, 3.4H)

2.1 ppm(s, g, 3.4H)

1.3 ppm(t, c, 3.0H)

1.0 ppm(t, f, 3.0H)

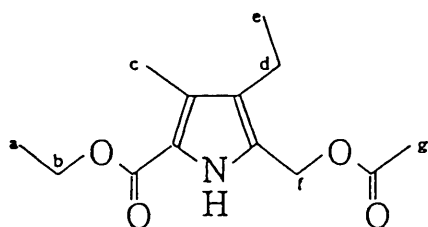
d. 5-アセトキシメチル-4-エチル-3-メチルピロール-2-カルボン酸エチル<sup>23)</sup>

4-エチル-3,5-ジメチルピロール-2-カルボン酸エチル 45.0 g(0.231mol), 酢酸 1044 ml を 2 l のフラスコに入れ、室温で攪拌しながら、四酢酸鉛 102.2 g(0.231mol)を少しずつ加え、3 時間攪拌した。減圧蒸留で溶媒をほとんど留去した後、生成物を 1500 ml の冷水にあけ、ろ過、真空乾燥により淡い褐色の固体を得た。

収量：57.0 g (98%)

TLC(ベンゼン/酢酸エチル=6/1)  $R_f=0.68$  (原料  $R_f=0.74$ )

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz,  $\text{CDCl}_3$ )



4.9 ppm(s, f, 1.6H)

4.2 ppm(q, b, 1.8H)

2.3 ppm(q, d ⊃ )

2.2 ppm(s, c ⊃ 8.2H)

2.0 ppm(s, g ⊃ )

1.3 ppm(t, a ⊃ 6.0H)

1.0 ppm(t, e ⊃ )

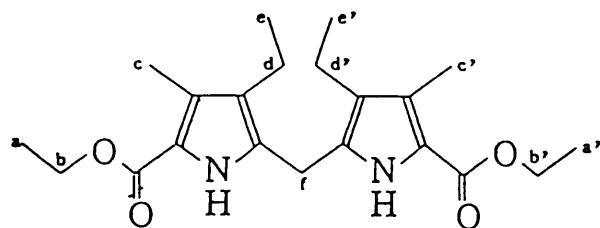
e. 3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチルジピロメタン-5,5'-ジカルボン酸ジエチル<sup>23)</sup>

5-アセトキシメチル-4-エチル-3-メチルピロール-2-カルボン酸エチル 30.0 g(0.12mol), エタノール 840 ml, conc.HCl 21 mlを2 lのフラスコに入れ、3時間30分還流した。溶媒を約1/5に濃縮した後、クーラーボックスの中で2日間氷冷した(結晶が析出)。吸引ろ過、真空乾燥により無色(しばらくすると褐色から赤褐色に変化)の固体を得た。

収量: 12.5g(57%)

TLC(SiO<sub>2</sub>,石油エーテル/エーテル=2/1) R<sub>f</sub>=0.38(原料 R<sub>f</sub>=0.45)

<sup>1</sup>H-NMR(60MHz, CDCl<sub>3</sub>)



4.1 ppm(q, b, b', 2.9H)

3.7 ppm(s, f, 1.5H)

2.4 ppm(q, d, d' ⊃ 9.9H)

2.2 ppm(s, c, c' ⊃ )

1.3 ppm(t, a, a' ⊃ 12H)

1.0 ppm(t, e, e' ⊃ )

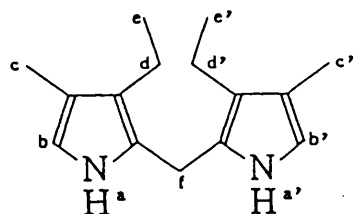
f. 3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリルメタン<sup>13)</sup>

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチルジピロメタン-5,5'-ジカルボン酸ジエチル 2.0 g(5.34 mmol), エタノール 40 ml, 10%-NaOH水溶液 10.6 mlを100 mlのフラスコに取り、5時間還流した。エタノールを減圧留去(90mmHg, 32°C)した後、オートクレーブに入れ、ヒドラジン-1水和物 66  $\mu$ lを加え、170°Cで5時間反応させた。一晚放置した後、吸引ろ過により黒い固体を得た。(オートクレーブ内に付着している黒色固体を水洗し、吸引ろ過することを得た。この固体の一部はろ液に溶けるが、ろ液を濃縮することにより、黒色固体として浮かんでくるので吸引ろ過によりこれも得た(TLCで確認)。

収量：0.63 g(5.2%)

TLC(SiO<sub>2</sub>, 石油エーテル/エーテル=2/1): Rf=0.68(原料 Rf=0.38)

<sup>1</sup>H-NMR(90MHz, CD<sub>3</sub>OD)



7.4 ppm(s, a, a', 2.0H)

6.4 ppm(s, b, b', 2.2H)

3.8 ppm(s, f, 2.0H)

2.4 ppm(q, d, d'  $\rightarrow$  17.6H)

2.1 ppm(s, c, c'  $\rightarrow$  )

1.1 ppm(t, e, e', 8.8H)

IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3350(NH), 2900(CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-), 1660(NH), 1440(CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-), 1300, 1220, 1060, 960, 740.

g. 1-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>14)</sup>

1-メチルイミダゾール 8.2g(0.1mol)、乾燥エーテル 75mlを200mlの3つ口フラスコに入れ、アセトン-ドライアイス浴にて攪拌し、約-60~-70°Cにて、ヘキサン 63ml中に溶かしておいた n-BuLi 6.4g(0.1mol)を加え、2時間攪拌した。エーテル 10ml中

に溶かしておいた DMF 10.95g を加え、一晚攪拌を続け、ゆっくり温度を上げて、0° C までもってきた。氷で冷却した 4N-HCl 63ml を加え、攪拌し、分液ロートで、水層を抽出した(エーテル層から 4N-HCl 13ml でさらに 2 回抽出した)。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> を加え、弱アルカリ性にし、クロロホルム(50ml×4)にて、抽出した。NaSO<sub>4</sub> を加え、乾燥した後、エバポレーターにて、溶媒を留去し、真空蒸留(75~80° C/10~12mmHg)にて黄色の液体を得た。これを冷蔵庫に放置しておく、無色の結晶が析出したのでこの結晶を得た。

収量:1.4g(13%)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 9.7 ppm(s, -CHO, 1H)

6.9 ppm(s, イミダゾール, 2H)

3.6 ppm(s, N-Me, 3H)

h. 5,15-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-2,8,12,18-テトラエチル-3,7,13,17-テトラメチルポルフィン(1)

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリルメタン 1600mg(6.96mmol)、1-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド 768mg(6.96mmol)、パラトルエンシルホン酸 352mg(1.87mmol) をメタノール

88 ml に溶かし、15分攪拌した後、暗所に6時間放置した。溶媒を留去した後、残留物を THF 224 ml に溶かし、あらかじめ THF 40 ml に溶かしておいた DDQ 2860 mg(12.58mmol) を加え、15分攪拌した後、暗所に12時間放置した。溶媒を留去した後、飽和重曹水溶液で洗浄し、ろ過、真空乾燥により紫色の固体を得た。

TLC(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 塩基性, クロホルム/酢酸エチル=15/1): Rf=0.68, 0.20

(UV: 365nm により、赤く発光)

カラムクロマト(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 塩基性)により Rf=0.68 成分を単離した。

収量: 46.8 mg (2%)

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 10.266 (s, 2H, メソ), 7.642, 7.470 (d, 4H,  $J=1.1\text{Hz}$ , イミダゾール), 4.056 (q, 8H,  $J=7.6\text{Hz}$ , Et), 3.365 (s, 6H, N-Me), 2.550 (s, 12H, Me), 1.806 (t, 12H,  $J=7.6\text{Hz}$ , Et), -2.781 (s, 2H, NH). UV-VIS. (nm,  $\text{CHCl}_3$ ): Soret 405, Q-band 507, 541, 577, 627. 蛍光 (nm,  $\text{CHCl}_3$ ): 628, 692.

#### i. 亜鉛錯体(2)

ポルフィリン **1** 20 mg ( $3.13 \times 10^{-2}\text{mmol}$ )、クロロホルム 32 ml を 100 ml のフラスコに取り、あらかじめメタノール 25 ml に溶かしておいた酢酸亜鉛(無水和物) 574 mg (3.13mmol) を加え、2時間還流した。エバポレーターで溶媒を留去した後、水洗、ろ過、真空乾燥により紫色の固体を得た。

TLC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性, クロホルム/酢酸エチル=15/1):  $R_f=0.50$  (UV: 365nm により、赤く発光)。カラムクロマト( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により  $R_f=0.50$  成分を単離した。

収量: 16 mg (74%)

$^1\text{H-NMR}$  (500MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3$ ): 10.093 (s, メソ), 7.651, 7.601 (s, イミダゾール), 5.397 (d, イミダゾール), 4.334 (sext, Et), 4.206 (sext, Et), 4.074 (sext, Et), 4.049 (s, N-Me), 3.627 (sext, Et), 2.631 (s, Me), 1.864 (t, Et), 1.801 (d, イミダゾール), 1.595 (s, N-Me), 1.446 (t, Et), -0.342 (s, Me)

COSY スペクトルより、次のようなプロトンの相関が明らかとなった。

3.627, 4.074, 4.206, 4.334 ppm (sext, 2H, AB ペアー) において、3.627 と 4.334 の間で、4.074 と 4.206 の間で相関が見られ、前者は 1.446 ppm (t, 6H) と後者は 1.864 ppm (t, 6H) に相関が見られた。また、1.801 と 5.397 ppm (各々 1H) の間で、さらに 7.601 と 7.651 ppm (各々 1H) の間で相関が見られた。

NOESY スペクトルより、2 量体の構造の交換によるプロトンの相関が次の間で見られた。

-0.342 と 2.631 ppm(6H), 1.446 と 1.864 ppm(6H),  
1.595 と 4.049 ppm(3H),  
3.627 と 4.206 ppm(2H), 4.074 と 4.334 ppm(2H),  
1.801 と 7.651 ppm(1H), 5.397 と 7.601 ppm(1H)

PROESY スペクトルより、空間を介した隣接プロトン間の相関(NOE)が、次の間で見られた。

-0.342 と 1.446 ppm,	2.631 と 1.864 ppm
1.595 ppm	4.049 ppm
3.627 ppm	4.074 ppm
	4.206 ppm
10.093 と 4.334 ppm,	10.093 と 1.864 ppm
	4.074 ppm
	4.206 ppm

これらの NMR の結果より、2 量体の帰属が明らかになった。なお、帰属の詳細については本章 3 節の c 項に記した。

UV-VIS.(nm, CHCl<sub>3</sub>): Soret 408, 426, Q-band 556, 591

蛍光(nm, CHCl<sub>3</sub>): 594, 647

#### 参考文献

- 1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984).
- 2) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **84**, 530 (1987).



- 3) F. K. Fong, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **71**, 3692 (1974).
- 4) L. L. Shipman, T. M. Cotton, J. R. Norris, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **73**, 1791 (1976).
- 5) M. R. Wasielewski, M. H. Studier, J. J. Katz, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **73**, 2773 (1976).
- 6) S. G. Boxer, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5406(1976).
- 7) I. Tabushi, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **23**, 1913 (1982).
- 8) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, **48**, 5388 (1983).
- 9) J.L.Sessler, J.Hugdahl, M.R.Johnson, *J. Org. Chem.*, **51**, 2838 (1986).
- 10) H.Meier, Y.Kobuke, S.Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 923 (1989).
- 11) A.Osuka, K.Maruyama, *Chem.Lett.*, 825 (1987).
- 12) A.Osuka, S.Nakajima, T.Nagata, K.Maruyama, K.Toriumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30**, 582 (1991).
- 13) R. Young and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985).
- 14) P. E. Iverson and H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2649 (1966).
- 15) M. Nappa, J. S. Valentine, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**, 5075 (1978).
- 16) M. Y. Rachel Wang, B. M. Hoffman, *J.Am.Chem.Soc.*, **106**, 4235 (1984).
- 17) M.Gouterman, D.Holten, E.Lieberman, *Chem.Phys.*, **25**, 139 (1977).
- 18) M.Kasha, *Radiat.Res.*, **20**, 55 (1963).
- 19) R.L.Pulton, M.Gouterman, *J.Chem.Phys.*, **35**, 1059 (1961).
- 20) M.Kasha, H.R.Rawls, M.A.El-Bayoumi, *Pure Appl.Chem.*, **11**, 371 (1965).
- 21) A. W. Johnson, E. Markham, R. Price, and K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 4254 (1958).
- 22) E. Bullock, A. W. Johnson, E. Markham, and K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1430 (1958).
- 23) A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price, and K. B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 3416 (1959).

# 第3章 イミダゾール置換ポルフィリンの組織化の制御と多量体への自己組織化 (アンテナ錯体 LH2, B850 モデル)

## 3.1 はじめに

近年の X 線結晶解析技術の進歩により、生物の分子、原子レベルでの構造が明らかになりつつある。そのなかでも、光合成生物は、全ての生物のエネルギー源であることから多くの研究者の注目を引き、その膜タンパク質の結晶化と構造の解析が精力的に行われている<sup>1), 2)</sup>。特に一昨年明らかになった光合成細菌の光捕集アンテナ錯体 (LH2) の構造解析<sup>3), 4)</sup>の結果は、光合成の効率の良い光エネルギーの捕集や蓄積のメカニズムが、膜タンパクに固定化されたクロモフォア (BChl-a) の組織化により制御されていることが分かり大きなインパクトを与えた。図 3-1a に光捕集アンテナ錯体 (LH2, B850) の X 線結晶解析に基づく模式図を示す。

この図よりクロモフォアである BChl-a (中心金属 Mg) 分子が、膜タンパク中のヒスチジン残基 (イミダゾール) の配位によって、見事に固定化され、中心をずらしてスタッキングした構造に組織化されていることが分かる。また、このスタッキング構造がリング状に配列した構造は、このなかに吸収した光エネルギーを非局在化させるエネルギー蓄積体として機能できる仕組みと考えられている<sup>3)</sup>。

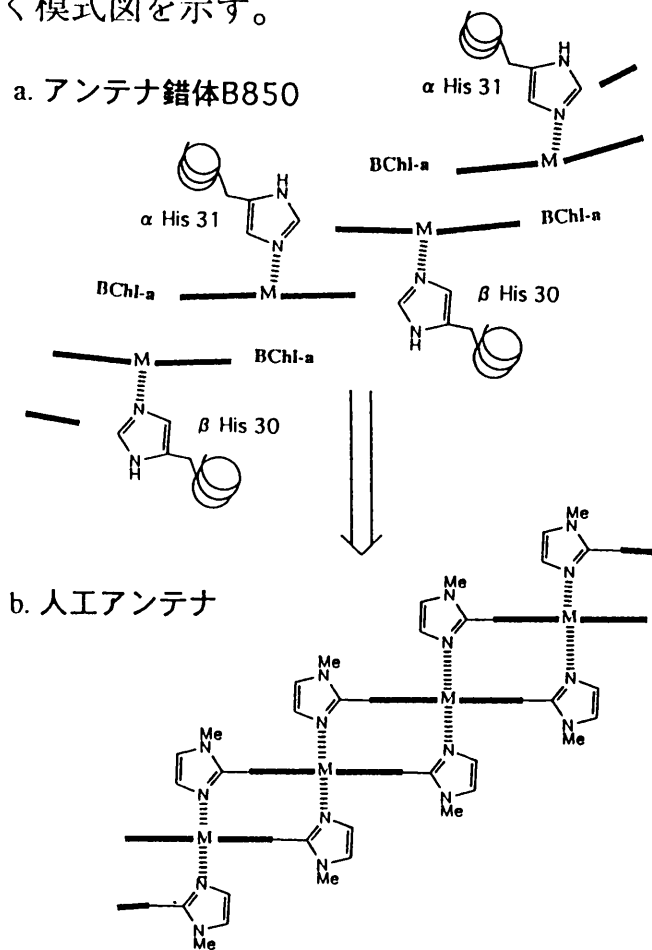


図 3-1 アンテナ錯体 B850 とそのモデル化

これらの光合成のエネルギー変換効率は、非常に高いと考えられており工学的にも現在の太陽電池を遥かに凌ぐ高効率のエネルギー変換を可能にする鍵がこの構造に眠っているものと考えられ、その構造と機能の解明が急がれる。

これらの構造と機能の相関について解明するためには構造を単純化した安定なモデル<sup>5)-11)</sup>を用いた研究が有効である。そこで我々は、特に光捕集アンテナ錯体(LH2)、B850のクロロフィルのスタッキング構造(図3-1a)に着目し、ここでは、イミダゾールを置換したポルフィリンの自己組織化<sup>12)-23)</sup>により、その良好なモデル(図3-1b)を提出する。さらに、中心金属の種類(M = Ni, Zn<sup>14)</sup>, Mg) や置換した2つの配位子の回転異性体(トランス体、シス体)を選択することで組織化を制御し、そのスタッキング構造をNMRスペクトルにより検討した。

### 3.2 N-メチルイミダゾール置換ポルフィリンの合成と回転異性体の分離

対面するメソ位に2つのN-メチルイミダゾール基を置換したポルフィリン **trans-H<sub>2</sub>**、及び **cis-H<sub>2</sub>** を図3-2のように合成した。

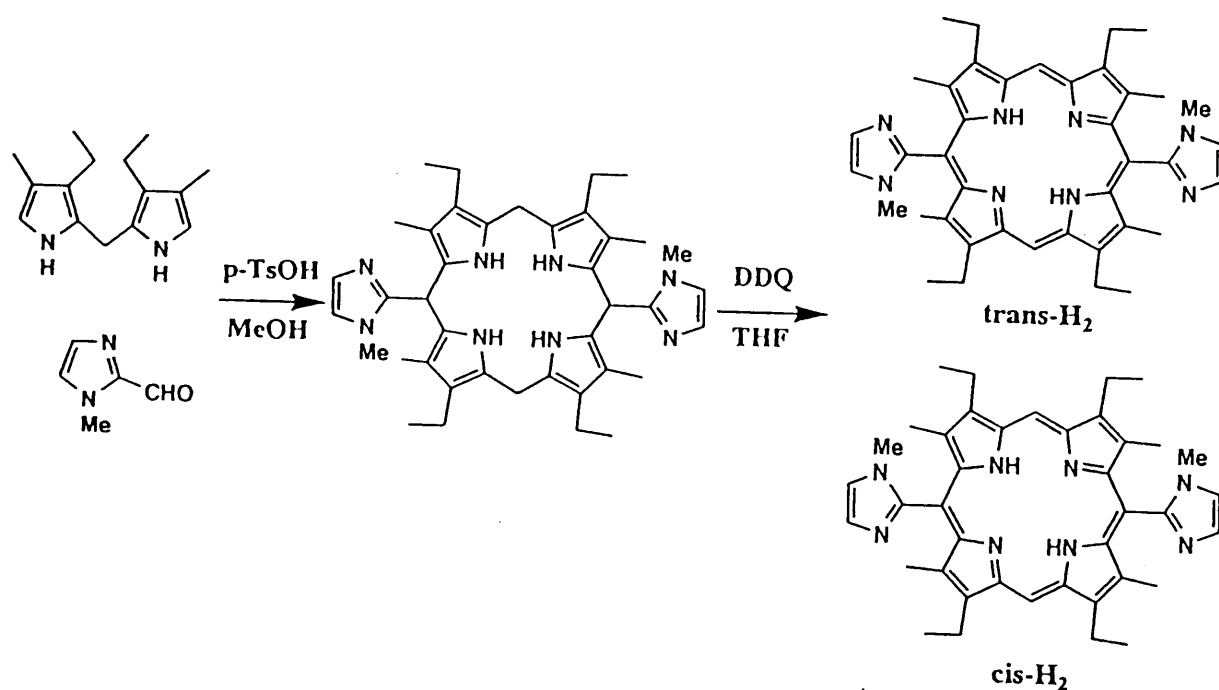


図3-2 ビス (N-メチルイミダゾール) 置換ポルフィリンの合成スキームとその回転異性体

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリルメタン<sup>24)</sup>、N-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>25)</sup>をパラトルエンスルホン酸存在下に反応させ、ポルフィリノーゲンを得、これをDDQで酸化することによりビスイミダゾール置換ポルフィリン(**trans-H<sub>2</sub>**、**cis-H<sub>2</sub>**混合物)を合成し<sup>14)</sup>、塩基性アルミナを用いたカラムクロマトグラフィ(展開溶媒:クロホルム/酢酸エチル=15/1)を用いて回転異性体である**trans-H<sub>2</sub>**(Rf=0.68, y=2%)、**cis-H<sub>2</sub>**(Rf=0.20, y=1.5%)を分離した。**trans-H<sub>2</sub>**、**cis-H<sub>2</sub>**はそれぞれ溶液中、室温で安定な構造を与え、60℃以上に加熱すると徐々に異性化することが分かった。

図3-3に**trans-H<sub>2</sub>**の吸収スペクトルを示す。

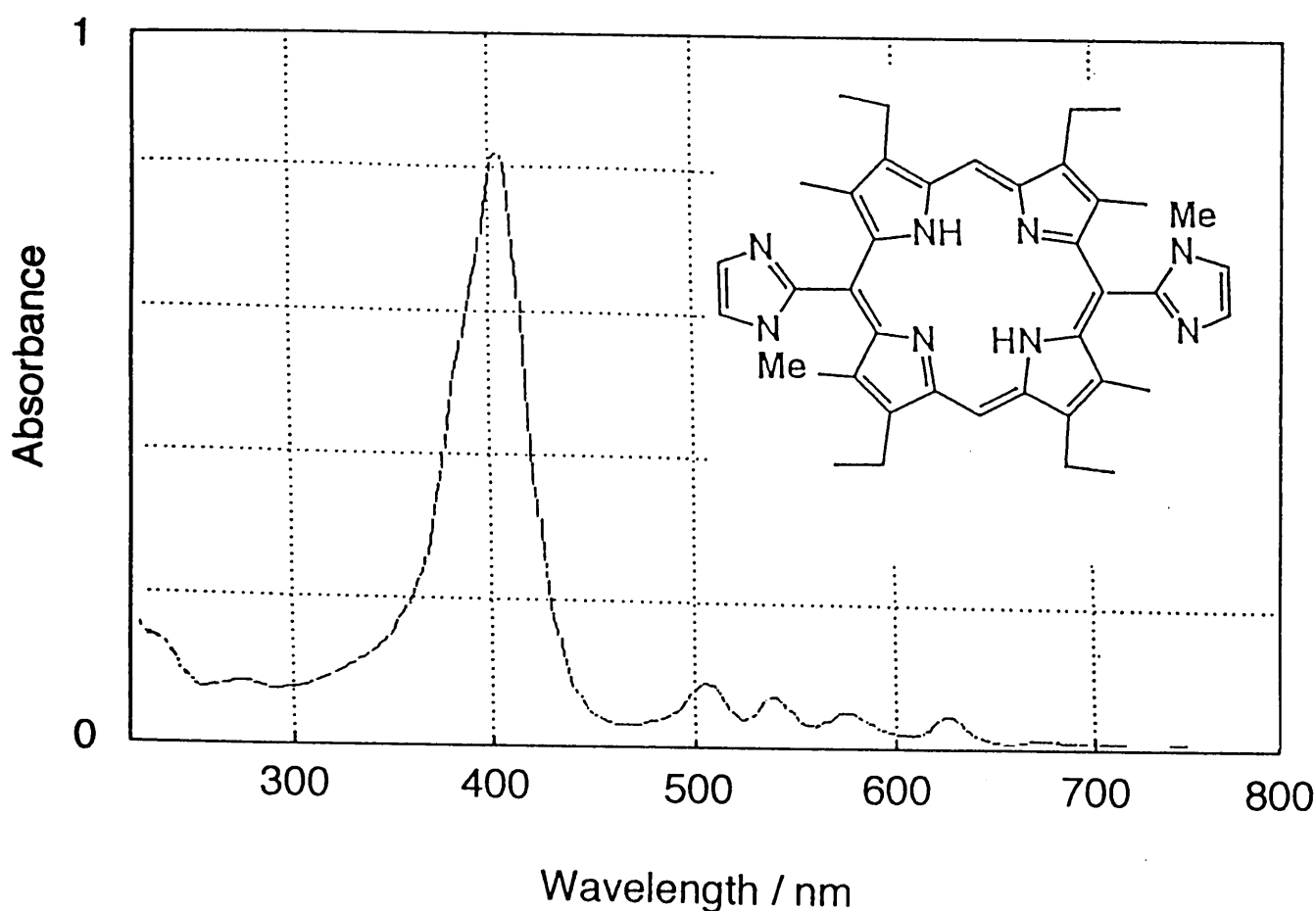


図3-3 ビス(N-メチルイミダゾール)置換ポルフィリン (**trans-H<sub>2</sub>**) の吸収スペクトル( $\text{CHCl}_3$ 中)

ポルフィリンに特有な Soret 帯 (405nm)、4つのQバンド(507, 541, 577, 627nm)が見られ、さらにポルフィリンに基づく蛍光 (628, 692nm)によりポルフィリンの生成を確認した。

図 3-4 に **trans-H<sub>2</sub>** の <sup>1</sup>H-NMR(90MHz)スペクトルを示す。最低磁場に現れるピーク(δ 10.3ppm) はポルフィリン環のメソ位のプロトン(2H)を、さらに最高磁場に現れるピーク(δ -2.8ppm) は環内のピロールの N-H のプロトン(2H)を示しており、ポルフィリン環状体に特徴的なピークが得られた。また、δ 7.5, 7.6ppm のピークは N-メチルイミダゾールのオレフィン(各々2H)、δ 3.4ppm は N-メチルのプロトン(6H)を、δ 4.1, 1.8ppm のピークはエチル基(8H, 12H)、δ 2.6ppm のピークはメチル基のプロトン(12H)を示しており、N-メチルイミダゾールを導入したエチルメチルポルフィリンが合成されたことが分かった。

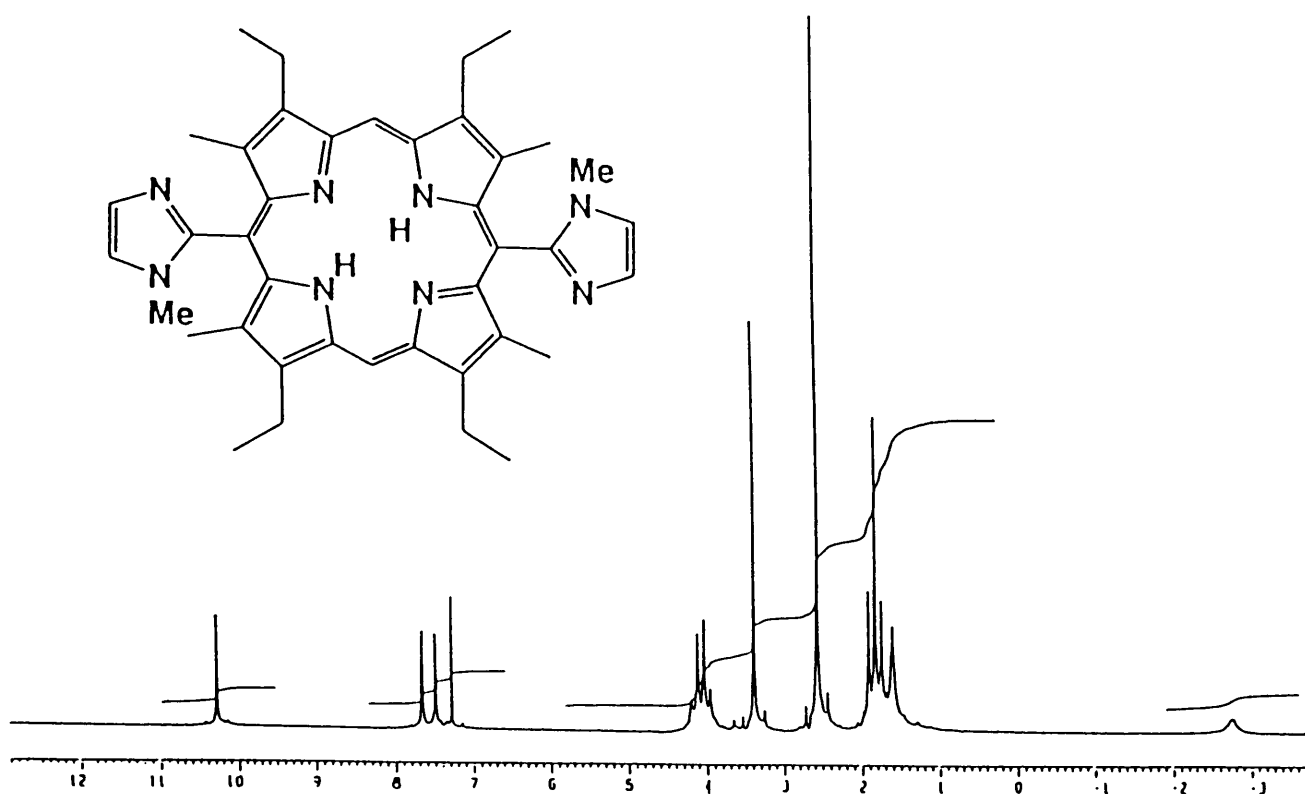


図 3-4 ビス(N-メチルイミダゾール)置換ポルフィリン (**trans-H<sub>2</sub>**) の 90MHz <sup>1</sup>H-NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub>中)

一方、**cis-H<sub>2</sub>** についても同様な吸収、蛍光、NMR スペクトルが得られるため、トランス体、シス体の区別は困難であったが、それぞれを亜鉛錯体にするにより TLC の R<sub>f</sub>=0.68 成分が **trans-H<sub>2</sub>**、R<sub>f</sub>=0.20 成分が **cis-H<sub>2</sub>** であることが明らかとなった(詳細は、3.5.a 回転異性体の帰属で述べる)。

### 3.3 金属錯体の調製

ニッケル錯体 (**trans-Ni**, **cis-Ni**)、亜鉛錯体 (**trans-Zn**, **cis-Zn**)は、ビスイミダゾール置換ポルフィリン (**trans-H<sub>2</sub>**, **cis-H<sub>2</sub>**)に過剰の金属酢酸塩を加え、クロロホルム/メタノール中で還流することで得た。反応は TLC、吸収スペクトル (Qバンドの変化) より追跡した。加熱することで一部異性化を起こすが、カラムクロマトグラフィーにより、それぞれを単離できた。マグネシウム錯体 (**trans-Mg**, **cis-Mg**)は、ビスイミダゾール置換ポルフィリン (**trans-H<sub>2</sub>**, **cis-H<sub>2</sub>**)に過剰の過塩素酸マグネシウムを加え、ピリジン中で加熱する(60℃:異性化を抑えるため温度を控えた)ことで得た<sup>26)</sup>。反応は TLC、吸収スペクトル (Qバンドの変化) より追跡した。カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:クロロホルム/酢酸エチル=15/1)により、**cis-Mg**(Rf=0.75)は単離できたが、**trans-Mg**(Rf=0-0.25, tailing)は、異性化した **cis-H<sub>2</sub>** や **cis-Mg** が混入するため単離できなかった。そこで **trans-Mg** については、最近、Lindsay らによって報告された室温でのマグネシウムの導入法<sup>27)</sup>に従い、MgBr<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub>を用いて調製し、ほぼ定量的に純粋な **trans-Mg** を得た。

### 3.4 中心金属による組織化の制御

#### a. Ni、Zn、Mg 錯体の吸収スペクトル

図 3-5 に **trans-Ni**, **Zn**, **Mg** の吸収スペクトルを示す。**trans-Zn**, **trans-Mg** については、中心をずらしてスタッキングした構造の遷移双極子相互作用に基づく Soret 帯の顕著な分裂<sup>28), 29)</sup>が観測された。また、**trans-Zn**, **trans-Mg** は、Q-バンドが **trans-Ni** に比べ、長波長シフトしており、 $\alpha$  (長波長側) /  $\beta$  (短波長側) の値も小さくなっていることから、配位によるスタッキングが示唆されるが、**trans-Ni** は、配位によるスタッキングが起こっていないものと考えられる。

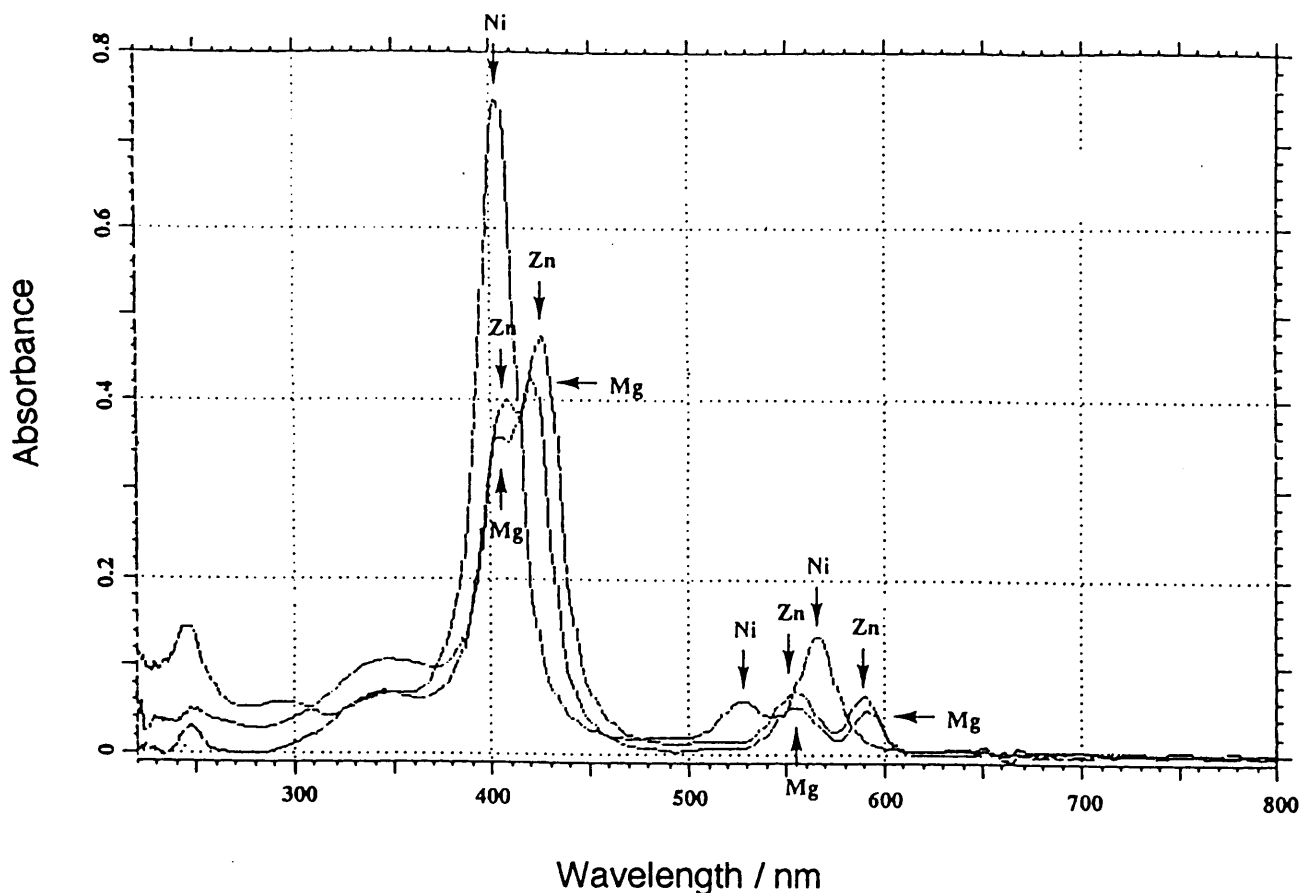


図3-5 *trans*-Ni, Zn, Mgの吸収スペクトルの比較(CHCl<sub>3</sub>中)

一般に、Ni ポルフィリンは、軸配位子を持たない平面4配位を、Zn ポルフィリンは、軸配位子を1つ有するピラミッド型の5配位を、Mg ポルフィリンは、軸配位子を2つ有する八面体型の6配位を取る<sup>30)32)</sup>ことが知られており、これらの金属をビスイミダゾール置換ポルフィリンに導入することで **trans-Ni** は単量体、**trans-Zn** は2量体、**trans-Mg** は多量体への組織化が起こっているものと考えられる。しかし、この濃度(約  $1 \times 10^{-6} \text{M}$ )では、**trans-Zn** と **trans-Mg** を比較するとむしろ **trans-Mg** の方が Soret 帯の分裂が弱いことから、Zn 錯体よりも Mg 錯体の方が錯形成定数が小さく2量体と単量体の平衡状態にあることが示唆される。そこで次に **trans-Mg** の濃度可変測定により組織化の度合を検討した。

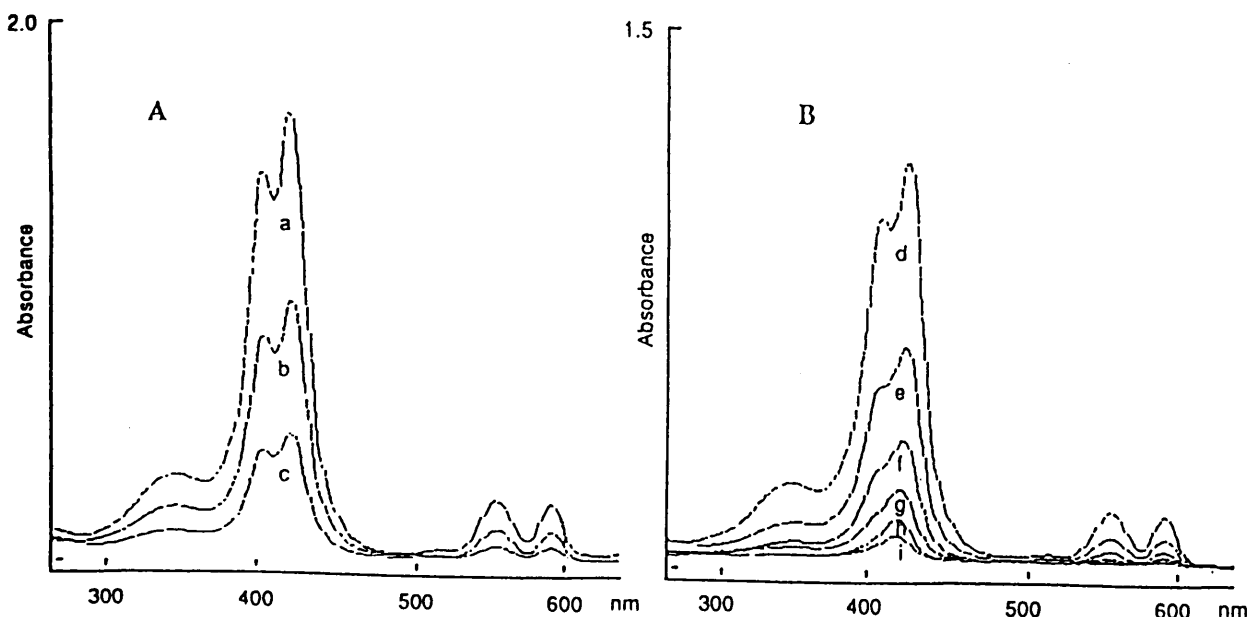


図 3-6 **trans-Mg** の各濃度における吸収スペクトル( $\text{CHCl}_3$  中, A: 2mm セル, B: 10mm セル, a)  $2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ , b)  $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$ , c)  $7.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ , d)  $3.6 \times 10^{-6} \text{ M}$ , e)  $1.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ , f)  $9.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ , g)  $4.6 \times 10^{-7} \text{ M}$ , h)  $2.3 \times 10^{-7} \text{ M}$ , i)  $1.1 \times 10^{-7} \text{ M}$ )

図 3-6 より、**trans-Mg** は、高濃度において Soret 帯の分裂が顕著になり、低濃度では、Soret 帯の分裂がはっきりしなくなることから、高濃度では 2 量体と多量体の平衡状態にあり、低濃度では、2 量体と単量体の平衡状態にあるものと考えられる。しかし、低濃度においても Soret 帯は、ブロードであり、単量体成分が検出できず、錯形成定数は求まらなかった。一方、**trans-Zn** は、この濃度範囲において、Soret 帯の分裂に変化はなく、安定な 2 量体を形成していた。

#### b. Ni、Zn、Mg 錯体の NMR スペクトル

図 3-7 に **trans-Ni**, **Zn**, **Mg** の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを比較して示した。**trans-Ni** は、金属の導入により環内プロトン N-H が消失しているが、フリーベース **trans-H<sub>2</sub>** とほぼ同様な単量体のスペクトルを与えた。また、 $-50^\circ\text{C}$  まで温度を下げて単量体のままであった。**trans-Zn** は、既に報告した様に<sup>14)</sup>、スタッキング部 (●) が非スタッキング部 (○) に比べて、大きく高磁場シフトしており、これらのプロトン積分比が 1 対 1 であることから 2 量体の形成が示される。これに対して **trans-Mg** は、多量体



の形成に基づくいくつかの分裂ピークがみられ、さらにスタッキング部 (●) と非スタッキング部 (○) のプロトン積分比が 1.34 対 1 (ポルフィリンのメチルのプロトンで比較) と大きな値になった。

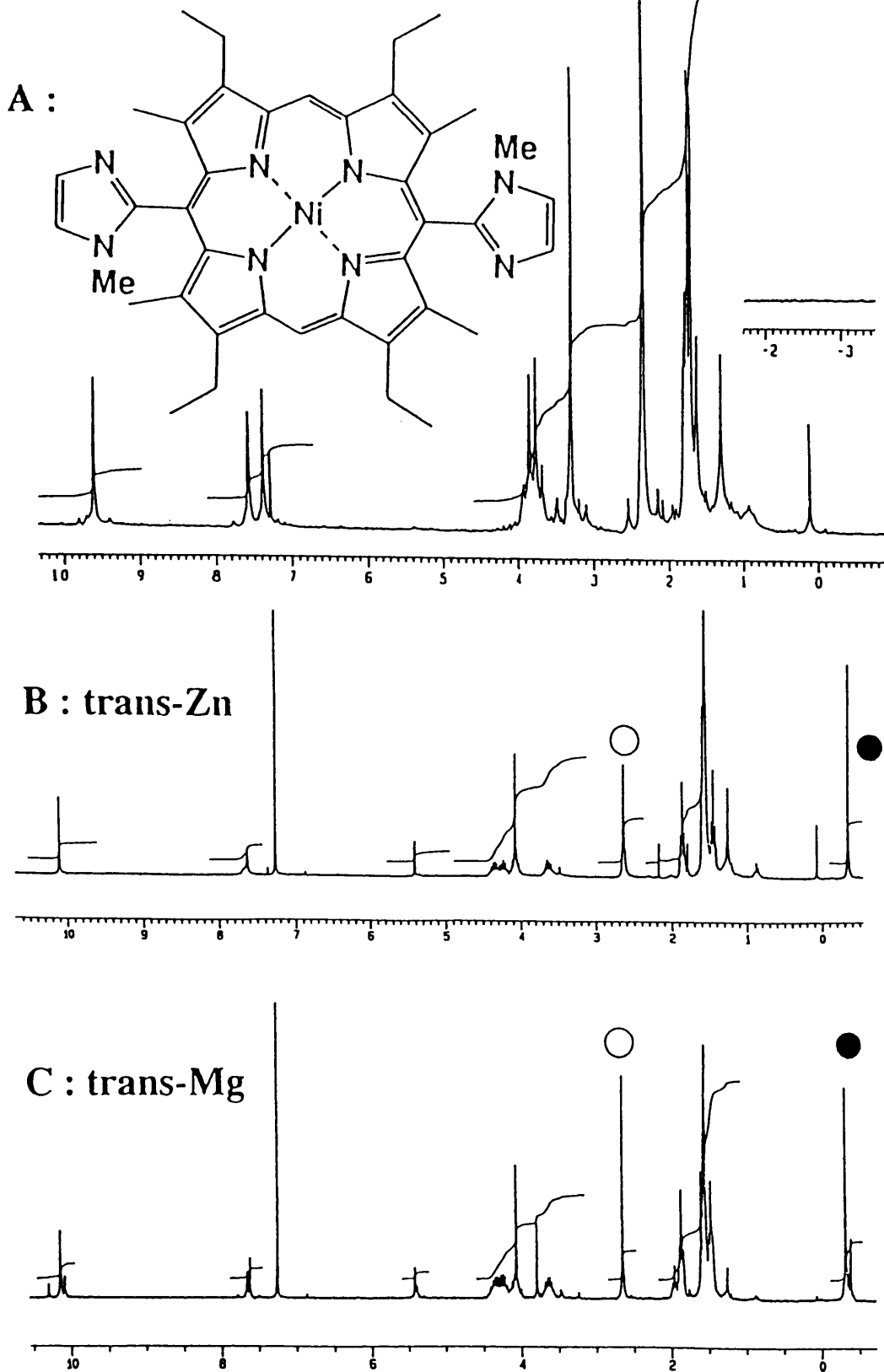


図 3-7 ポルフィリン金属錯体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , A(90MHz): **trans-Ni**, B(270 MHz): **trans-Zn**, C(270MHz): **trans-Mg**)。●:スタッキング部の Me のプロトンのピーク、○: 非スタッキング部の Me のプロトンのピークを示す。

もしここで  $n$  量体であれば、スタッキング部と非スタッキング部のプロトン積分比が、 $(n-1)$ 対1で表わされるので、**trans-Mg** は、平均 2.34 量体とみなすことができる。ここで 2 量体と 3 量体の平衡を考えれば、2 量体が 66%、3 量体が 34% 含まれることになる。また、2 量体、3 量体、4 量体が、同様に平衡状態にあると考えれば 2 量体が 72%、3 量体が 21%、4 量体が 6% 含まれることになる。また、**trans-Mg** は溶解度が低く、飽和濃度( $2 \times 10^{-3} \text{M}$ )で平均 2.34 量体であったが、この溶液を希釈すると平均会合数は減少することが分かった。

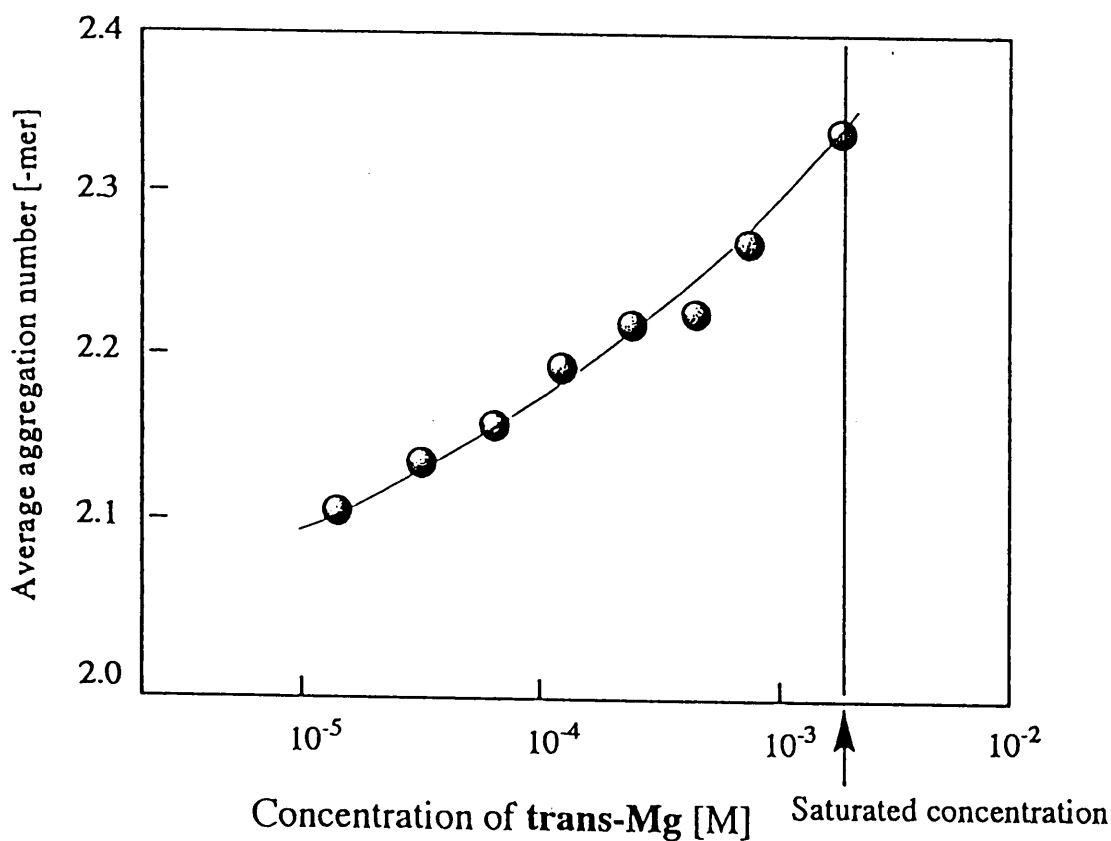


図 3-8 **trans-Mg** の各濃度における平均会合数の変化  
(平均会合数はスタッキング部と非スタッキング部のプロトン積分比より求めた。)

図 3-8 より、**trans-Mg** は、NMR 測定濃度( $10^{-5} \text{M} \sim 10^{-3} \text{M}$ )において平均 2.1 量体から平均 2.3 量体への組織化が起こっていることが分かる。この結果より、中心金属に 6 配位性(2つの軸配位子)の Mg を用いることで多量体への組織化が可能であることを明らかにし、中心金属を選択することにより組織化の制御が可能であることを示した。

### 3.5 回転異性体による組織化の制御

#### a. 回転異性体の帰属

フリーベースポルフィリンは、TLC(展開溶媒：クロホルム/酢酸エチル=15/1)で  $R_f=0.68$  と  $0.20$  にスポットを与え、それぞれを単離したものは同様な  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルであるため、NMR からトランス体、シス体を区別することは困難であったが、Zn 錯体に変えることでその区別が可能となった。図 3-9 に **trans-Zn**、**cis-Zn** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを比較して示した。A は  $R_f=0.68$  成分から調製したものの、B は  $R_f=0.20$  成分から調製したものである。5 配位性(軸配位子 1 つ) の Zn を導入することで、トランス体、シス体ともにスタッキング部 (●) と非スタッキング部 (○) のプロトン積分比が 1 対 1 の 2 量体を形成するが、A は、N-Me のピークが  $\delta$  4.07ppm に低磁場シフトするのに対して B の N-Me のピークは  $\delta$  3.23ppm とフリーベースポルフィリンのピークとあまり変化がみられなかった。トランス体の N-Me は、スタッキングにより隣接したイミダゾールの環電流の影響を受け、低磁場シフトするので A のスペクトルがトランス体の亜鉛錯体であり、 $R_f=0.68$  の方がトランス体のフリーベースであることが分かった。

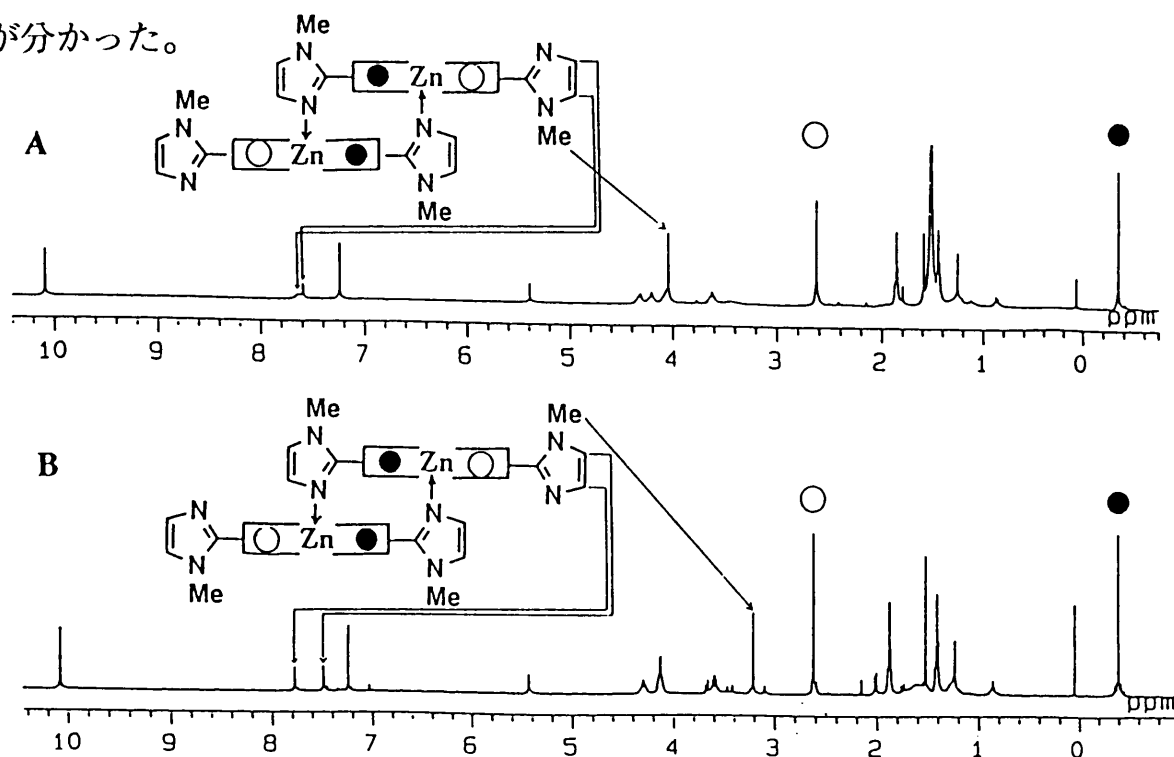


図 3-9 270MHz  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , A: **trans-Zn**, B: **cis-Zn**)

●:スタッキング部の Me、○: 非スタッキング部の Me を示す。

b. 回転異性体-Znの交換機構と交換速度

**trans-Zn**、**cis-Zn**のPNOESYスペクトルをそれぞれ測定したところスタッキング部と非スタッキング部の対応するピーク間に相関がみられ、スタッキング部と非スタッキング部でNMR測定の間スケール内で交換が起こっていることが明らかとなった。図3-10に**cis-Zn**のPNOESYスペクトルの結果を示す。ここで交換に基づく相関を図中、実線で示した。

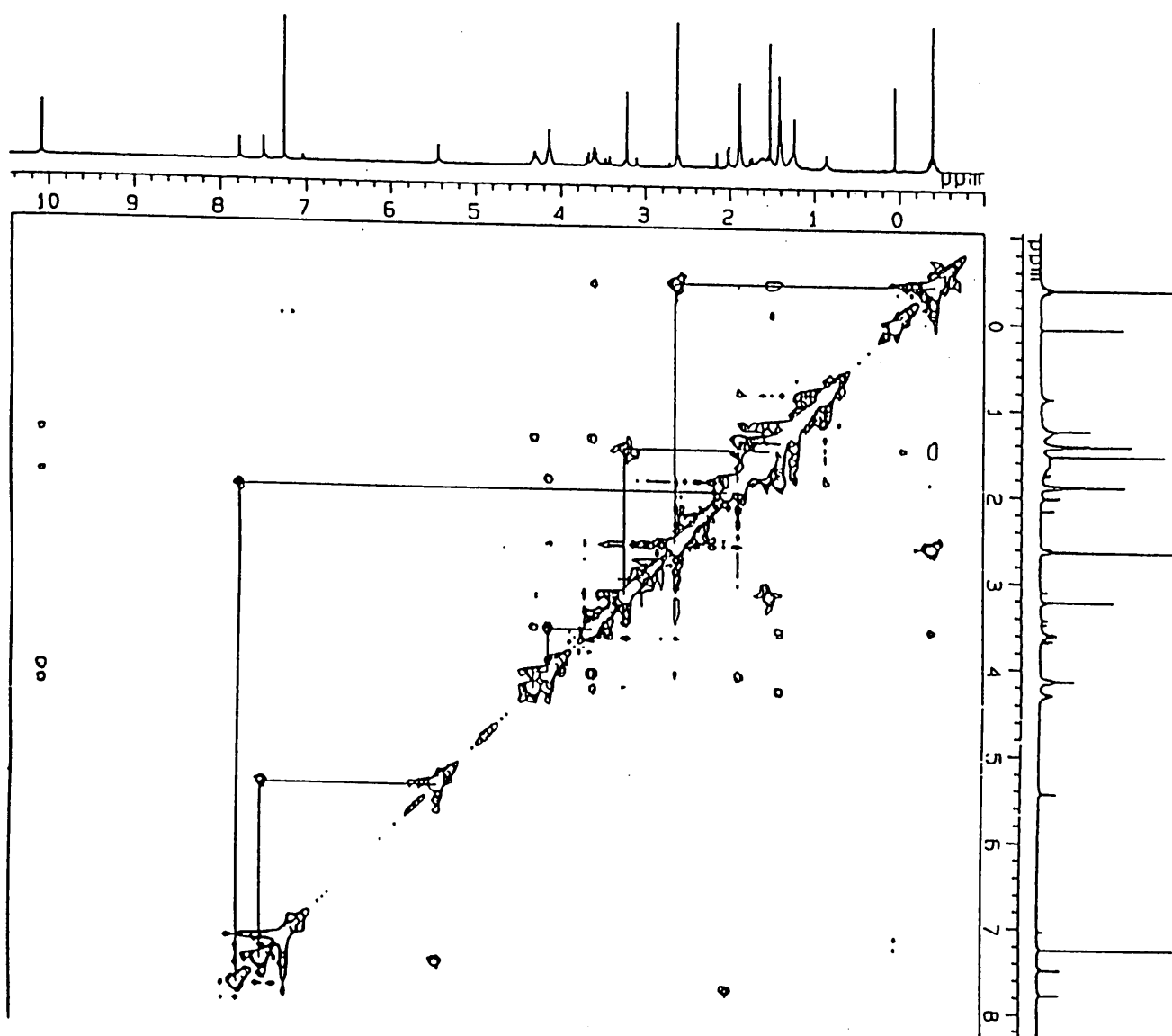
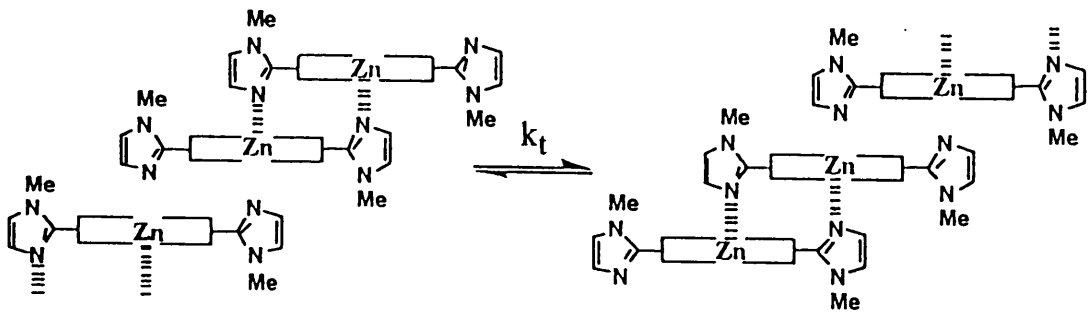


図3-10 **cis-Zn**のPNOESYスペクトル (500 MHz,  $\delta$  1.60に見られた水のピークを消すため、溶媒の $\text{CDCl}_3$ に少量の $\text{D}_2\text{O}$ を加えて測定した。)

さらに **trans-Zn** と **cis-Zn** の交換の機構を図 3-11 に示した。トランス体は、配位子が逆向きであるため、分子間で  $S_N2$  的に交換しているのに対し(A)、シス体は、配位子が同じ向きであるため、分子内で回転することにより交換しているものと考えられる(B)。これに対して、2つの配位結合が切れる  $S_N1$  機構は単量体の存在が全く検出されないことから不利であると考えられる。

A : Intermolecular exchange



B : Rotation exchange

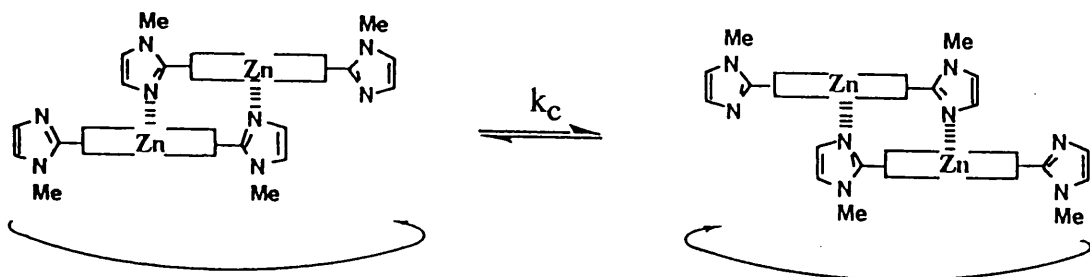


図 3-11 トランス体とシス体の交換機構 (A) **trans-Zn**, (B) **cis-Zn**

**trans-Zn** と **cis-Zn** の交換速度定数  $k_t$ 、 $k_c$ (図 3-11)を NMR スペクトルの磁化の飽和移動の量と緩和時間により計算した<sup>33)</sup>。磁化の飽和移動の実験法を図 3-12 を用いて説明する。図 3-12a 2 量体の非スタッキング部のメチル基  $\delta$  2.61ppm に NMR のパルス照射 (\*) し、磁化を飽和させ、ゼロになるようにする (図 3-12b)。もしこの状態で (緩和するまでに) 交換が起これば交換しているピーク (スタッキング部のメチル基  $\delta$  -0.38ppm) の強度が減少する ( $M_A/M_{0A} < 1$ ) ことが期待される。

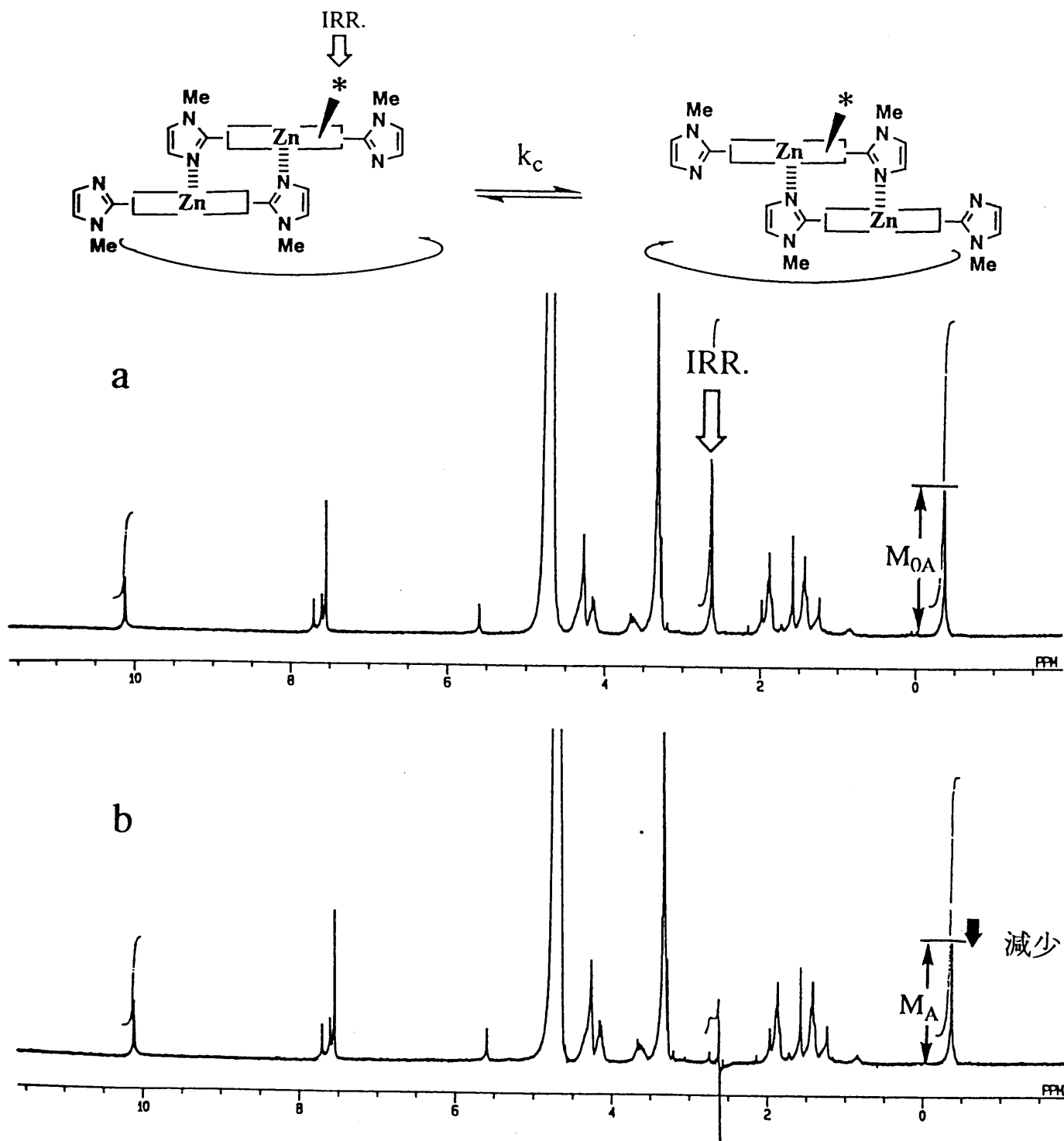


図 3-12 磁化の飽和移動 (*cis*-Zn, 50%  $CD_3OD / CDCl_3$ )

*trans*-Zn と *cis*-Zn について重クロロホルム中で飽和移動の実験を行ったが、 $M_A/M_{0A}$  の顕著な減少は、見られなかった。そこで溶媒を重クロロホルムと重メタノールとの混合溶媒にしてスタッキングを切れやすく (交換しやすく) して実験したところ有意な減少が確認された (図 3-12 は *cis*-Zn の 50%  $CD_3OD / CDCl_3$  溶液での実験を示している。また NMR 測定濃度では単量体のピークは見られなかった)。

表 3-1 に重メタノールの割合を変えたときの **trans-Zn** 及び **cis-Zn** の磁化の飽和移動 ( $M_A/M_{0A}$ ) を示した。この結果よりメタノールの割合が増えると磁化の飽和移動が顕著に見られ、**cis-Zn** の方が **trans-Zn** より顕著であることが分かった。

表 3-1 メタノール各割合での磁化の飽和移動

メタノールの割合	10%	20%	30%	50%	75%	CD <sub>3</sub> OD/CDCl <sub>3</sub>
<b>trans-Zn</b>	0.96	0.89	0.87	0.92	0.83	$M_A/M_{0A}$
<b>cis-Zn</b>	0.94	0.98		0.83	0.65	$M_A/M_{0A}$

速度定数は

$$k = (1 - (M_A/M_{0A})) / T_1 \dots\dots\dots (1)$$

で与えられるので、 $M_A/M_{0A}$  が小さく、緩和時間  $T_1$  が短い方が速度定数は大きくなる。

そこで次に緩和時間の測定を行った。今、注目しているピーク (トランス 2 量体、シス 2 量体のスタッキング部のメチル基) の緩和時間の測定結果を図 3-13 に示した。A は **trans-Zn** のスタッキング部のメチル基のピーク ( $\delta$  -0.35ppm)、B は **cis-Zn** のスタッキング部のメチル基のピーク ( $\delta$  -0.38ppm) の緩和時間の測定結果をそれぞれ示した。**trans-Zn** の緩和時間は 212msec、**cis-Zn** の緩和時間は 321msec となり、**trans-Zn** の方が短いことが分かった。

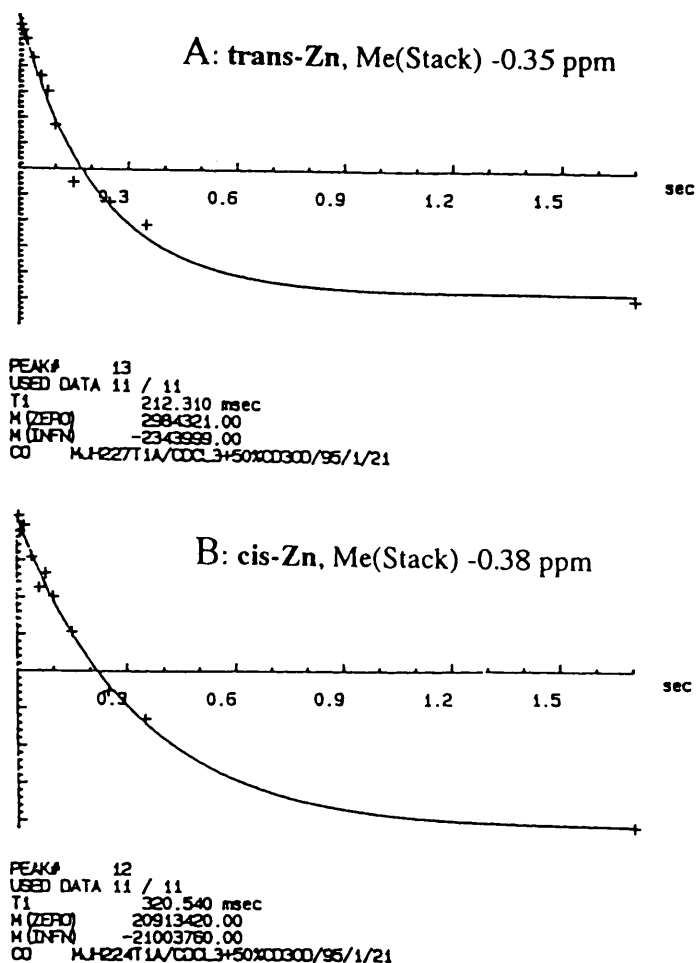


図 3-13 緩和時間の測定 (50% CD<sub>3</sub>OD / CDCl<sub>3</sub>)

磁化の飽和移動の度合  $M_A/M_{0A}$  と緩和時間  $T_1$  を式 (1) に代入して 50%CD<sub>3</sub>OD/CDCl<sub>3</sub> 溶液での **trans-Zn** と **cis-Zn** の交換速度定数  $k_t, k_c$  をそれぞれ求めると、 $k_t=0.38$  (s<sup>-1</sup>)、 $k_c=0.53$  (s<sup>-1</sup>) となり、**trans-Zn** に比べ、**cis-Zn** の方が交換速度定数が大きいことが分かった。このことより、分子間交換のトランス 2 量体に比べ、シス 2 量体は分子内で速やかな交換を起こしていることが示唆される。

### c. 回転異性体-Zn の安定度

**trans-Zn**、**cis-Zn** は、非常に安定であり、吸収スペクトル濃度では、希釈しても Soert 帯の分裂に変化はなく、安定な 2 量体を形成していた。また、蛍光スペクトル濃度で希釈しても多少短波長シフトするが単量体成分は検出されなかった。そこで極性溶媒のメタノールを少しずつ加え、解離させることで、**trans-Zn**、**cis-Zn** の安定度を比較した(図 3-14)。

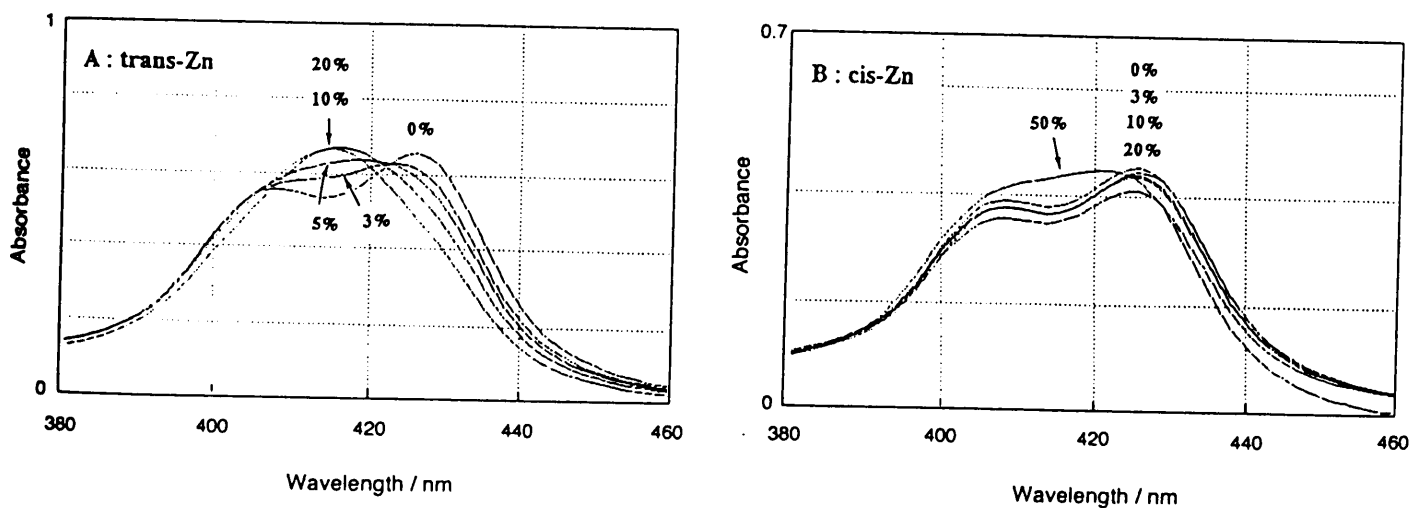


図 3-14 **trans-Zn**、**cis-Zn** (クロロホルム溶液) へのメタノール添加による 2 量体の解離

トランス体は、3%のメタノールを加えると Soret 帯が分裂しなくなるのに対して、シス体は、10%でも 20%でも分裂しており、50%にして初めて分裂しなくなることから、**cis-Zn** の方が **trans-Zn** に比べ安定である。



d. 回転異性体-Mg の安定度

**trans-Mg**、**cis-Mg** の吸収、蛍光スペクトルを比較して表 3-2 に示した。**trans-Mg** と **cis-Mg** の吸収スペクトルを比較すると、トランス体は、Soret 帯の分裂が  $1.8 \times 10^{-6}M$  で明瞭でなくなるのに対して、シス体は、 $1.1 \times 10^{-7}M$  (吸収スペクトルの限界濃度) でも分裂しており、蛍光スペクトルで  $1.1 \times 10^{-8}M$  にすると、短波長シフトしてくることから、**cis-Mg** の方が **trans-Mg** に比べ約  $10^2$  倍安定である。

表 3-2 **trans-Mg**、**cis-Mg** の吸収、蛍光スペクトルの濃度変化 (CHCl<sub>3</sub>)

Conc.(M)	<b>trans-Mg</b>						<b>cis-Mg</b>					
	Abs. Max.				Fluor. Max.		Abs. Max.				Fluor. Max.	
	Soret		Q-Bands		(nm)	(nm)	Soret		Q-Bands		(nm)	(nm)
	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)			(nm)	(nm)				
$3.6 \times 10^{-6}$	405	422	557	592	595	647	404	424	557	593	596	647
$1.8 \times 10^{-6}$	421		557	592	594	646	404	424	557	593	596	647
$9.1 \times 10^{-7}$	420		557	592	594	646	404	424	557	593	596	647
$4.6 \times 10^{-7}$	418		556	592	593	643	404	423	557	593	596	647
$2.3 \times 10^{-7}$	417		555	591	592	643	404	424	556	593	596	647
$1.1 \times 10^{-7}$	417		555	591	592	643	404	423	556	593	596	647
$1.1 \times 10^{-8}$					592	643					594	646
$1.1 \times 10^{-9}$					591	642					591	641

**cis-Zn**、**Mg** 錯体が、**trans-Zn**、**Mg** 錯体に較べて安定であるのは、何らかの電子-立体効果を反映しているものと思われる。

e. 回転異性体-Mg の NMR

図 3-15 に **trans-Mg**、**cis-Mg** の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを比較して示した。**trans-Mg** は、先に述べたように、多量体の形成に基づくいくつかの分裂ピークがみられ、さらにスタッキング部 (●) と非スタッキング部 (○) のプロトン積分比が 1.34 対 1 (ポルフィリンのメチルのプロトンで比較) と大きな値になるのに対し、**cis-Mg** は、その積分比が 1 対 1 であり、**cis-Zn** と同様な 2 量体のスペクトルを与えた。

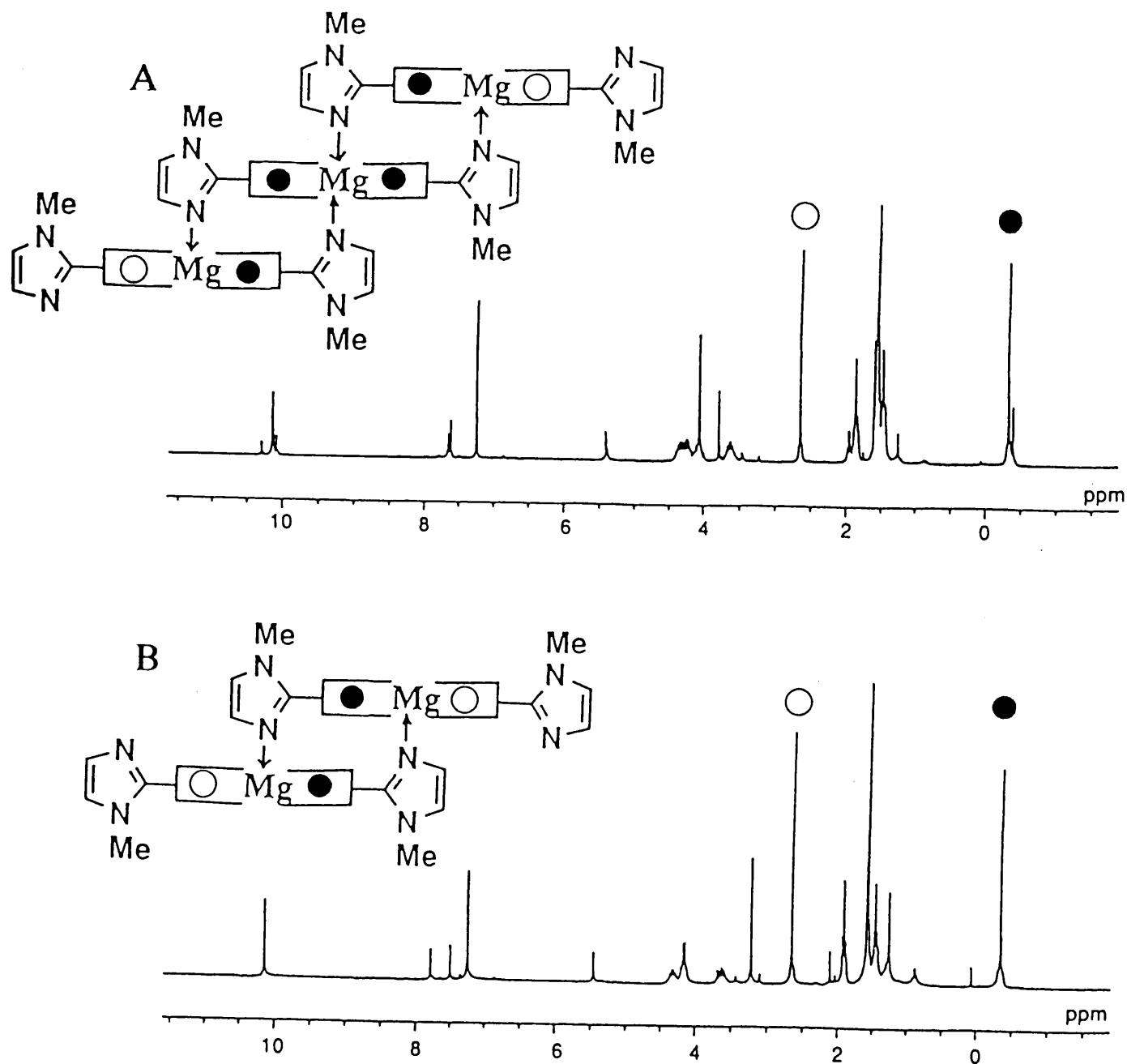
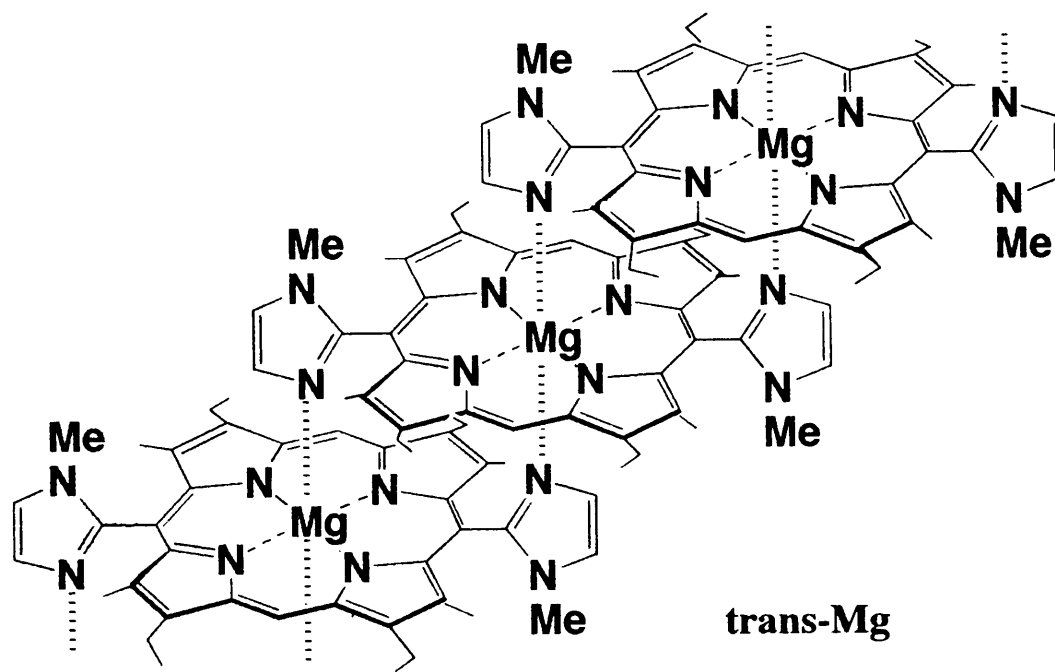


図 3-15 270MHz  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル( $\text{CDCl}_3$ , A: *trans*-Mg, B: *cis*-Mg)  
 ●:スタッキング部の Me、○: 非スタッキング部の Me を示す。

シス体は、図中に示したように配位子が同じ方向に向いているため組織化を延ばすことが出来ず、2量体で止まったものと考えられる。この結果より、同一金属であっても回転異性体を選択することにより組織化の制御が可能であることを示した。

### 3.6 まとめ

ビスイミダゾールポルフィリンの回転異性体である **trans-H<sub>2</sub>** 及び **cis-H<sub>2</sub>** を単離し、**trans-H<sub>2</sub>** の中心金属に 4 配位性(軸配位子なし)の Ni を導入することで単量体 (**trans-Ni**) を、5 配位性(軸配位子 1 つ)の Zn を導入することで 2 量体 (**trans-Zn**) を、6 配位性(軸配位子 2 つ)の Mg を導入することで多量体 (**trans-Mg**) を形成させ、中心金属の種類を選択することにより組織化の制御に成功した。さらに、中心金属が同一の Mg であっても、シス体を用いることで 2 量体 (**cis-Mg**) を、トランス体を用いることで多量体 (**trans-Mg**) を形成でき、回転異性体の種類を選択することでも組織化の制御に成功した。これらのスタッキング様式は、光合成のアンテナ錯体 B850 と非常に類似した構造を取っており、アンテナ錯体の有力なモデルを提供することに成功した。また、組織化が制御できる利点を生かして単量体、2 量体、多量体と構造を変化させることでアンテナ構造の多量体が如何にエネルギーの非局在化を有効に行っているのかを知る手がかりになるものと考えられる。



### 3.7 実験項

#### a. 一般操作

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは JEOL JNM EX90, 270 分光計(90, 270MHz)または、JEOL Alpha500 分光計(500MHz)を用いて測定した。溶媒は、 $\text{CDCl}_3$  (Aldrich)を用い、ケミカルシフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準ピークとして  $\delta$  (ppm)で表記した。UV-VIS スペクトルは大塚電子 MCPD-50S を用いて測定した。蛍光スペクトルは日立 F-4500 を用いた。マススペクトルは、JEOL JMS-DX300 を用いた。

薄層クロマトグラフィー(TLC)はアルミナ 60F<sub>254</sub> Type E (Merck)を用いた。カラムクロマトグラフィーはアルミナ 90 basic (Merck)を活性度 II に調製し、担体に用いた。

#### b. 5,15-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-2,8,12,18-テトラエチル-3,7,13,17-テトラメチルポルフィン<sup>14)</sup> (**trans-H<sub>2</sub>**, **cis-H<sub>2</sub>**)

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリルメタン<sup>24)</sup> 1.60g(6.96mmol)、1-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>25)</sup> 0.77g(6.96mmol)、パラトルエンスルホン酸 0.35g(1.87mmol) をメタノール 90ml に溶かし、15分攪拌した後、暗所に6時間放置した。溶媒を留去した後、残留物を THF 220ml に溶かし、あらかじめ THF 40ml に溶かしておいた DDQ 2.86g(12.58mmol)を加え、15分攪拌した後、暗所に12時間放置した。溶媒を留去した後、飽和重曹水溶液で洗浄し、ろ過、真空乾燥により紫色の固体を得た。TLC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性, クロホルム/酢酸エチル=15/1): $R_f$ =0.75, 0.20 (UV:365nmにより赤く発光)。カラムクロマトグラフィー( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により  $R_f$ =0.75(**trans-H<sub>2</sub>**), 0.20(**cis-H<sub>2</sub>**)の成分を単離した。収量 **trans-H<sub>2</sub>**:47mg(2%), **cis-H<sub>2</sub>**:33mg(1.5%)。

**trans-H<sub>2</sub>**:  $\delta\text{H}$ (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) 10.26 (s, 2 H, メソ), 7.65 (s, 2 H, イミダゾール), 7.48 (s, 2 H, イミダゾール), 4.04 (q,  $J = 7.6$  Hz, 8 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.37 (s, 6 H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.54

(s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (t,  $J = 7.6$  Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -2.79 (s, 2 H, NH).  $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  405, 507, 541, 577, 627.  $\lambda_{\text{em}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  628, 692. MS:  $m/z$  639 ( $M^+ + 1$ , 31%).

**cis-H<sub>2</sub>**:  $\delta\text{H}(270 \text{ MHz, CDCl}_3)$  10.20 (s, 2 H, メソ), 7.67 (s, 2 H, イミダゾール), 7.48 (s, 2 H, イミダゾール), 4.00 (q,  $J = 7.6$  Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 6 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.52 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (t,  $J = 7.6$  Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -2.80 (s, 2 H, NH).  $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  405, 507, 542, 575, 628.  $\lambda_{\text{em}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  628, 692. MS:  $m/z$  639 ( $M^+ + 1$ , 30%).

#### c. ニッケル錯体(**trans-Ni**, **cis-Ni**)

イミダゾール置換ポルフィリン **trans-H<sub>2</sub>** 10mg(0.016mmol)をクロロホルム 10mlに溶解し、あらかじめメタノール 6ml に溶かしておいた飽和酢酸ニッケル溶液を少しずつ加えながら還流した (2時間)。エバポレーターで溶媒を留去した後、水洗、ろ過、真空乾燥により紫色の固体を得た。TLC(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 塩基性, クロロホルム/酢酸エチル =50/1): $R_f=0.65, 0.10$  (UV:365nm により赤く発光)。カラムクロマトグラフィー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 塩基性)により  $R_f=0.65$ (**trans-Ni**),  $0.10$ (**cis-Ni**) の成分を単離した。収量 **trans-Ni**:5mg(46%), **cis-Ni**:2mg(18%)。

**trans-Ni**:  $\delta\text{H}(90 \text{ MHz, CDCl}_3)$  9.57 (s, 2 H, メソ), 7.55 (s, 2 H, イミダゾール), 7.36 (s, 2 H, イミダゾール), 3.77 (q,  $J = 7.6$  Hz, 8 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 6 H, N-CH<sub>3</sub>), 2.31 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.67 (t,  $J = 7.6$  Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).  $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  404, 529, 567.

**cis-Ni**:  $\lambda_{\max}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  405, 529, 568.

#### d. 亜鉛錯体<sup>14)</sup>(**trans-Zn**)

イミダゾール置換ポルフィリン **trans-H<sub>2</sub>** 20mg(0.031mmol)をクロロホルム 30mlに溶解し、あらかじめメタノール 25ml に溶かしておいた酢酸亜鉛(無水和物) 570mg(3.1mmol)を少しずつ加えながら還流した (2時間)。エバポレーターで溶媒を

留去した後、水洗、ろ過、真空乾燥により紫色の固体を得た。

TLC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性, クロホルム/酢酸エチル=15/1):  $R_f=0.45, 0.78$  (UV:365nm により赤く発光)。  
カラムクロマトグラフィー( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により  $R_f=0.45$  成分(**trans-Zn**)を単離した。  
収量 **trans-Zn**: 16mg(74%):  $\delta_{\text{H}}$ (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$  trans-trans 2 量体) 10.10 (s, 2 H, メソ), 7.65 (s, 1 H, イミダゾール), 7.63 (s, 1 H, イミダゾール), 5.41 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 4.36 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.24 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.07 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.07 (s, 3 H, N- $\text{CH}_3$ ), 3.63 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.86 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 1.60 (s, 3 H, スタッキング部の N- $\text{CH}_3$ ), 1.45 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.35 (s, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_3$ );  $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  408, 426, 556, 591;  $\lambda_{\text{em}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  594, 647. MS:  $m/z$  701 ( $\text{M}^++1$ , 3%).

#### e. 亜鉛錯体(**cis-Zn**)

**cis-Zn** は、**cis-H<sub>2</sub>** 25mg(0.039mmol)を用いてトランス体と同様に調製し、カラムクロマトグラフィー( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により  $R_f=0.78$  成分(**cis-Zn**)を単離した。収量 **cis-Zn** 23mg(83%):  $\delta_{\text{H}}$ (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , cis-cis 2 量体) 10.09 (s, 2 H, メソ), 7.79 (s, 1 H, イミダゾール), 7.50 (s, 1 H, イミダゾール), 5.45 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 4.32 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.15 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.61 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.23 (s, 3 H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.64 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.03 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 1.90 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.54 (s, 3 H, スタッキング部の N- $\text{CH}_3$ ), 1.43 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.38 (s, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_3$ );  $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  409, 427, 558, 592;  $\lambda_{\text{em}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  596, 647. MS:  $m/z$  701 ( $\text{M}^++1$ , 100%).

f. マグネシウム錯体(**trans-Mg**)

イミダゾール置換ポルフィリン **trans-H<sub>2</sub>** 9mg(0.014mmol)を塩化メチレン 1ml に溶解し、トリエチルアミン 0.16ml、MgBr<sub>2</sub> · OEt<sub>2</sub> 146mg(0.56mmol)を加えて、室温で 30 分攪拌した。反応溶液に 15ml の塩化メチレンを加えて希釈し、5%重曹水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを加え乾燥、ろ過した。ろ液をエバポレーターで留去、真空乾燥した。カラムクロマトグラフィー(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 塩基性, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)により未反応の **trans-H<sub>2</sub>** を除去した後、メタノールで展開し、**trans-Mg** を得た。溶媒を留去、真空乾燥により紫色の固体を得た。収量 **trans-Mg** 9mg(98%); TLC (15/1 (v/v) CHCl<sub>3</sub>/EtOAc) 0-0.25; δ<sub>H</sub>(270 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 平均 2.34 量体の飽和溶液: 2 x 10<sup>-3</sup> M) 10.31, 10.16, 10.10 (各々 s, 2 H, メソ), 7.67, 7.63 (s, 4 H の 43%, イミダゾール), 5.42, 5.40 (各々 s, 4 H の 28.5%, スタッキング部のイミダゾール), 4.34 (m, 4 H の 57%, スタッキング部の CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.24 (m, 4 H の 43%, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.07 (m, 4 H の 43%, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.07 (s, 6 H の 43%, N-CH<sub>3</sub>), 3.80 (s, 6 H の 14.5%, 3 量体の中央の N-CH<sub>3</sub>), 3.64 (m, 4 H の 57%, スタッキング部の CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.66 (s, 12 H の 43%, CH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 4 H の 28.5%, スタッキング部のイミダゾール), 1.87 (t, J = 7.6 Hz, 12 H の 43%, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 6 H の 43%, スタッキング部の N-CH<sub>3</sub>), 1.47 (t, J = 7.6 Hz, 12 H の 57%, スタッキング部の CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), -0.32, -0.35, -0.39 (各々 s, 12 H の 57%, スタッキング部の CH<sub>3</sub>); λ<sub>max</sub>(CHCl<sub>3</sub>)/nm 405, 422, 557, 592; λ<sub>em</sub>(CHCl<sub>3</sub>)/nm 595, 647. MS: m/z 661 (M<sup>++1</sup>, 18%).

g. マグネシウム錯体(**cis-Mg**)

イミダゾール置換ポルフィリン **cis-H<sub>2</sub>** 5mg(0.0079mmol)をピリジン 1ml に溶解し、過塩素酸マグネシウム 25mg(0.11mmol)を加え 60℃で 30 時間還流した。溶媒を留去した後、p H 3 緩衝溶液で洗浄、さらに水でよく洗浄し、吸引ろ過、真空乾燥により

紫色の固体を得た。TLC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性, クロロホルム/酢酸エチル=15/1):  $R_f=0.75$ , 0-0.25 (UV:365nm により赤く発光)。カラムクロマトグラフィー( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により  $R_f=0.75$  成分(**cis-Mg**)を単離した。収量 **cis-Mg**: 3mg(58%);  $\delta_{\text{H}}$ (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , cis-cis 2量体) 10.15 (s, 2 H, メソ), 7.79 (s, 1 H, イミダゾール), 7.50 (s, 1 H, イミダゾール), 5.47 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 4.33 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 4.17 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.63 (m, 2 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.23 (s, 3 H, N- $\text{CH}_3$ ), 2.66 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 2.12 (s, 1 H, スタッキング部のイミダゾール), 1.91 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.56 (s, 3 H, スタッキング部の N- $\text{CH}_3$ ), 1.46 (t,  $J=7.6$  Hz, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), -0.35 (s, 6 H, スタッキング部の  $\text{CH}_3$ );  $\lambda_{\text{max}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  404, 424, 557, 593;  $\lambda_{\text{em}}(\text{CHCl}_3)/\text{nm}$  596, 646. MS:  $m/z$  661 ( $\text{M}^++1$ , 18%).

#### 参考文献

- 1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984).
- 2) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, D. C. Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., **84**, 530 (1987).
- 3) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature (London)*, **374**, 517 (1995).
- 4) S. Karrasch, P. A. Bullough and R. Ghosh, *EMBO J.*, **14**, 631 (1995).
- 5) I. Tabushi, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1913 (1982).
- 6) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, **48**, 5388 (1983).
- 7) J. L. Sessler, J. Hugdahl, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **51**, 2838 (1986).



- 8) A. Osuka, K. Maruyama, *Chem.Lett.*, 825 (1987).
- 9) H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 923 (1989).
- 10) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3054 (1990).
- 11) A. Osuka, S. Nakajima, T. Nagata, K. Maruyama, K. Toriumi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 582 (1991).
- 12) Y. Aoyama, T. Kamohara, A. Yamagishi, H. Toi, and H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2143 (1987).
- 13) E. B. Fleischer and A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, **30**, 3763 (1991).
- 14) Y. Kobuke and H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4111 (1994).
- 15) C. A. Hunter and L. D. Sarson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2313 (1994).
- 16) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, 765 (1995).
- 17) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, and L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2567 (1995).
- 18) L. D. Sarson, K. Ueda, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 619 (1996).
- 19) R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, and H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3980 (1996).
- 20) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3606 (1991).
- 21) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, and R. Robson, *Nature (London)*, **369**, 727 (1994).
- 22) C. M. Drain and J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2313 (1994).
- 23) H. Yuan, L. Thomas, L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, **35**, 2808 (1996).
- 24) R. Young and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985).

- 25) P. E. Iverson and H. Lund, *Acta Chem. Scand.*, **20**, 2649 (1966).
- 26) J. H. Fuhrhop and D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4174 (1969).
- 27) J. S. Lindsey and J. N. Woodford, *Inorg. Chem.*, **34**, 1063 (1995).
- 28) M. Kasha, *Radiat. Res.*, **20**, 55 (1963).
- 29) M. Kasha, H. R. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, **11**, 371 (1965).
- 30) R. Lee and P. Hambright, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 477 (1970).
- 31) E. W. Baker, C. B. Storm, G. T. McGrew, and A. H. Corwin, *Bioinorg. Chem.*, **3**, 49 (1973).
- 32) B. McLees and W. S. Caughey, *Biochem.*, **7**, 642 (1968).
- 33) H. Cho, T. Iwashita, M. Ueda, A. Mizuno, K. Mizukawa, and M. Hamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4832 (1988).

# 第4章 イミダゾール置換ポルフィリンの水素結合による多量体への自己組織化

(光合成の光駆動プロトンポンプ機能を目指して)

## 4.1 はじめに

光合成細菌の内膜は、反応中心で光電荷分離状態を実現した後、Qサイクルを経て、シトクロム b/c 複合体との協同作業により、電子を循環させ、プロトンを膜の内側に濃縮する光駆動プロトンポンプとして機能すると考えられている (図 4-1) <sup>1)</sup>。

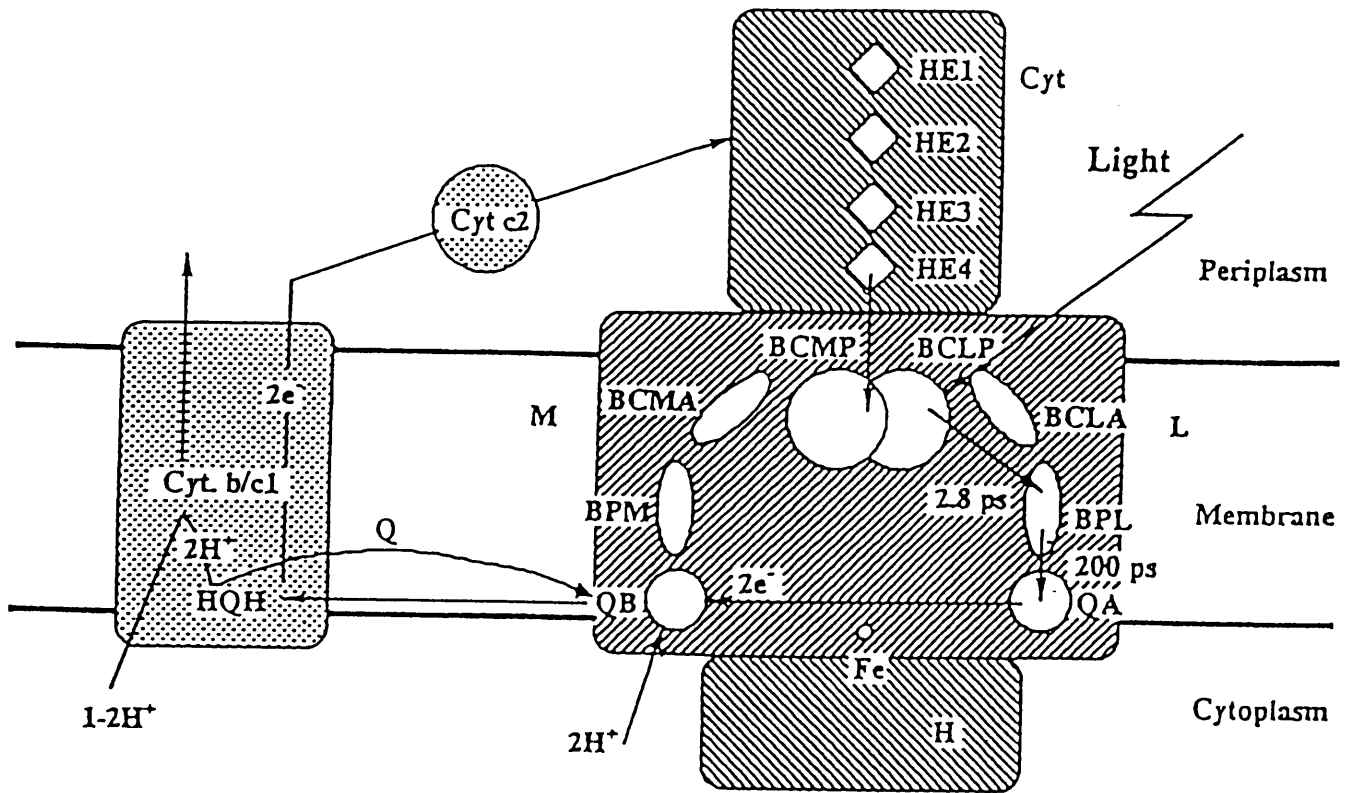


図 4-1 光合成細菌 (*Rhodospseudomonas viridis*) の内膜における機能 (電子の流れ、プロトンの流れを図中矢印で示した。)

一方、光合成植物は、葉緑体中のチラコイド膜において、PS II 複合体の Mn クラスタで膜の内側の H<sub>2</sub>O から電子を引き抜き、シトクロム b<sub>6</sub>f 複合体、PS I 複合体との協同作業により電子移動と共役させてプロトンを膜の外側から内側に濃縮する光駆動プロトンポンプとして機能すると考えられている。ここで、電子は膜の外側の NADP<sup>+</sup>を還元し、NADPH となる (図 4-2) <sup>2)</sup>。(このようにして膜の内側に蓄えられたプロトンの濃度勾配を利用してプロトンチャネルを有する ATP アーゼは、エネルギーの通貨である ATP を生産すると考えられている。)

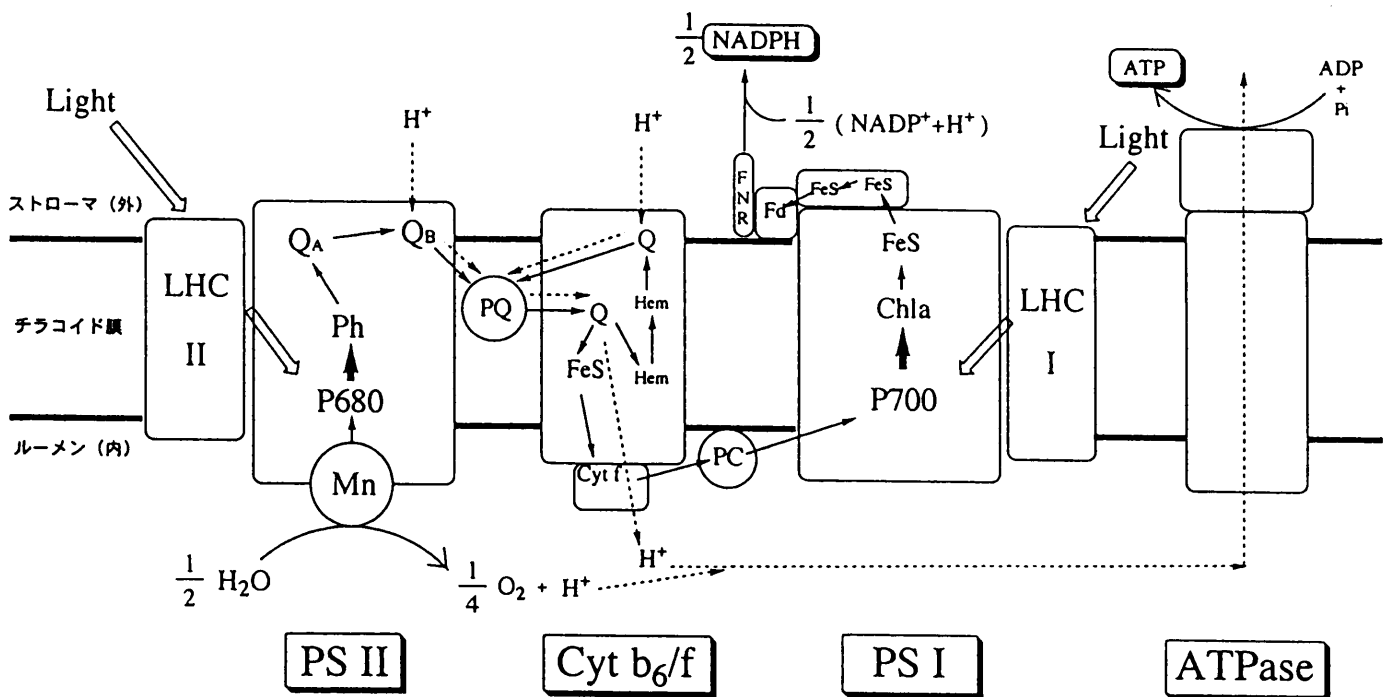


図 4-2 光合成植物のチラコイド膜中における機能  
(電子の流れを実線の矢印で、プロトンの流れを破線の矢印で示した。)

人工光合成の 1 つの目標は、如何に光合成膜で行われている光駆動プロトンポンプの機能を再現できるかにあるように思われる。そのためには、電子とプロトンの流れを共役させた新たな物質の出現に期待が寄せられる。そこで我々は、イミダゾールを導入したポルフィリン **1** を合成し <sup>3)-5)</sup>、その水素結合による超分子 (**1**)<sub>n</sub> の形成を目

指した。(1)n は、ポルフィリンの $\pi$ -電子の重なりを電子伝導経路<sup>6,7)</sup>に、イミダゾールの水素結合のつながりをプロトン伝導経路<sup>5)</sup>として用いることで電子とプロトンの流れを共役させる。例えば、この物質を膜の中に導入できれば、適当な(プロトン供与性の)還元剤と(プロトン受容性の)酸化剤を組み合わせることで膜の外側と内側に入れ、光を照射することで、光駆動プロトン輸送の実験(図4-3)が期待される。

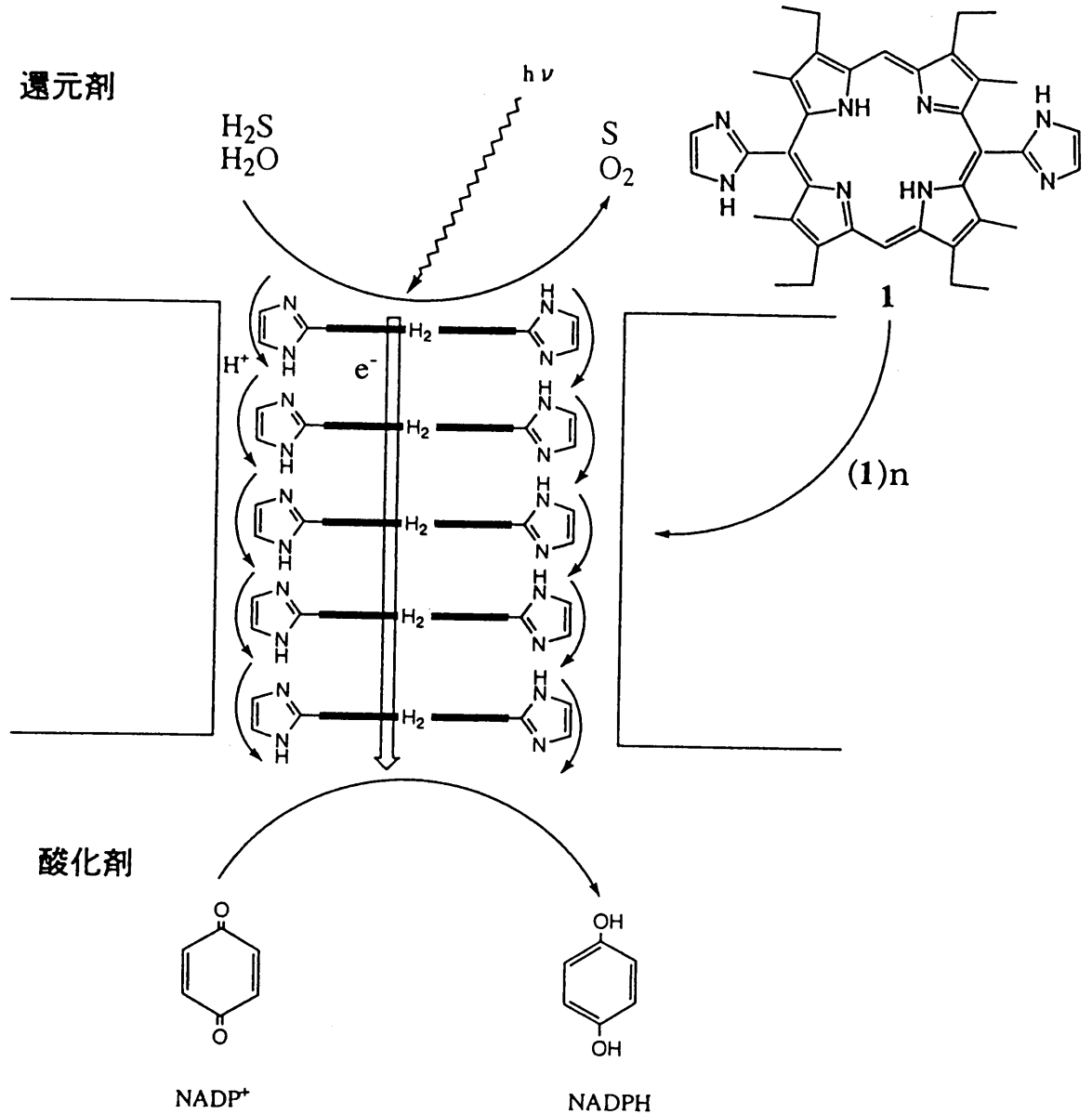


図4-3 光駆動プロトン輸送の仮想実験

ここでは、イミダゾールを導入したポルフィリン **1** の合成とその自己組織体 (1)n、及び Zn 錯体 (2)n について検討した結果について報告する。

## 4.2 ビス(イミダゾール)置換ポルフィリンの合成

水素結合の起こらない N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリンの合成については、第2章で述べた。ここでは、3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチルジピロメタンと縮合させるアルデヒドに水素結合の可能なイミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>8)</sup>を用い、図4-4の合成ルートに従い目的のポルフィリン**1**及びそのZn錯体**2**を合成した。

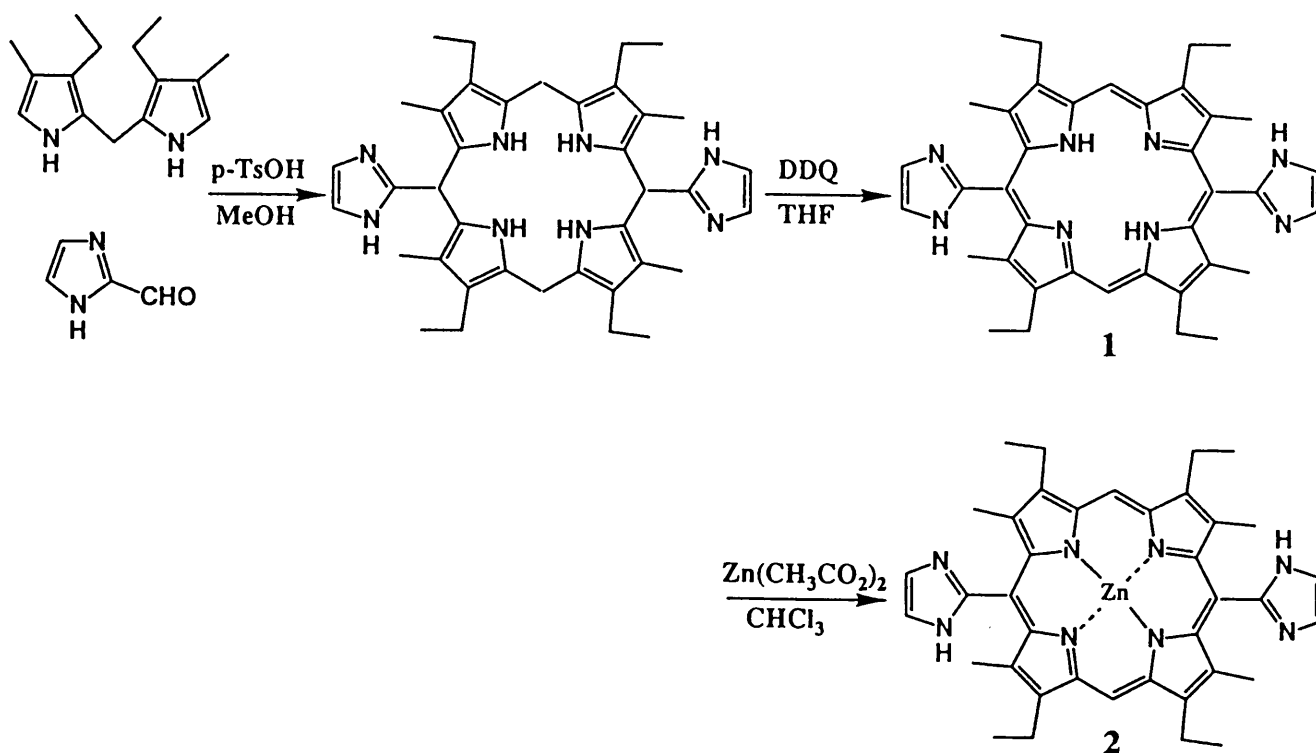


図4-4 ビス(イミダゾール)置換ポルフィリン**1**とそのZn錯体**2**の合成

合成はN-メチルイミダゾールの時<sup>9),10)</sup>と同様に行ったが、**1**は水素結合による組織化のためか、N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリン(NMe-**1**)に比べて溶解度が低く単離が困難であった。メタノールなどの極性溶媒に対しては比較的溶けるため、展開溶媒:クロロホルム/メタノール=15/1でカラムクロマトにかけた(**1**:Y=6%)が、テーリングを起こし、メタノールによって水素結合が切れて徐々に溶け出しているようであった。**2**は、さらに溶解度が低くカラムクロマトによる精製は不可能であった(**2**:Y=70%)。

### 4.3 水素結合による多量体への自己組織化

**1** の吸収、蛍光スペクトルを水素結合の起こらない N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリン(**NMe-1**)と比較すると、あまり大きな違いは見られなかった(表 4-1)。

表 4-1 **1** と **NMe-1** の吸収・蛍光スペクトル(CHCl<sub>3</sub> 中)

	吸収(nm)		蛍光(nm)
	Soret(半値幅)	Q-bands	
<b>1</b>	404(41)	507,541,572,624	629
<b>NMe-1</b>	405(41)	507,541,577,627	628

もしスタッキングが起こっていれば、Soret 帯がブロードになり、蛍光スペクトルに変化が期待されるが、変化がみられないことから吸収、蛍光スペクトルを測定した濃度(10<sup>-7</sup>~10<sup>-5</sup>M)では **1** は、単量体であると考えられる。さらに濃い濃度での組織化について検討するため、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定を試みた。

水素結合の起こらない **NMe-1** は、重クロロホルムに対する溶解度が十分高く <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは取れたが、**1** は、**NMe-1** に比べ、溶解度が低く、重クロロホルム中で <sup>1</sup>H-NMR スペクトルは取れなかった。しかし少量の酸(トリフルオロ酢酸)を加え、イミダゾール間の水素結合をきることにより、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルが取れることがわかった(図 4-5)。

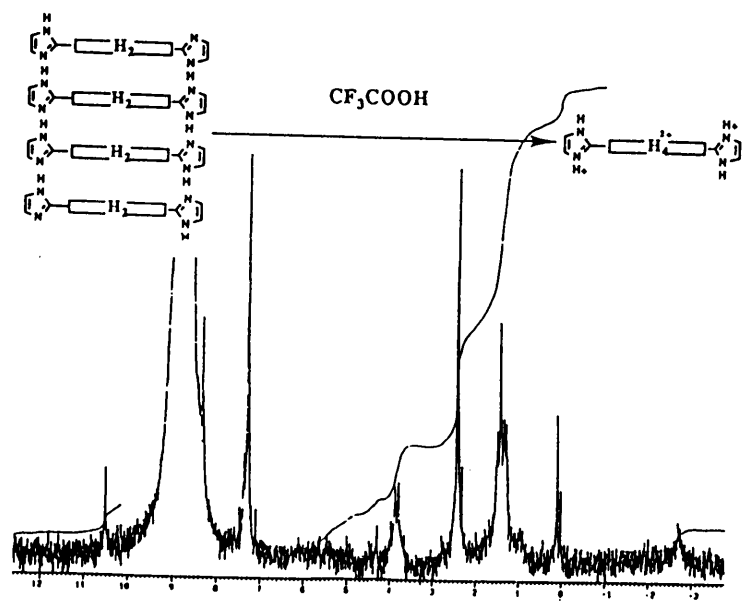


図 4-5 酸による水素結合の解離と **1** の酸性条件下での <sup>1</sup>H-NMR スペクトル(CDCl<sub>3</sub> 中)

よって、**NMe-1** は NMR 測定濃度( $10^{-5}$ M 以上)において単量体で存在するが、**1** は、水素結合による組織化が起こっていることが示唆される。また、DMSO やメタノールなどの極性の高い溶媒でも **1** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが取れることが分かった。しかし、これらの NMR スペクトルはいずれも単量体を示し、組織化が切れることで溶けていることが分かった。

#### 4.4 2 量体間の水素結合による多量体への自己組織化

**2** の吸収スペクトルの結果を N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリンの Zn 錯体(**NMe-2**)と比較すると **2** は、大きくブロードニングを起こし、さらに長波長シフトしていることが分かった(表 4-2)。

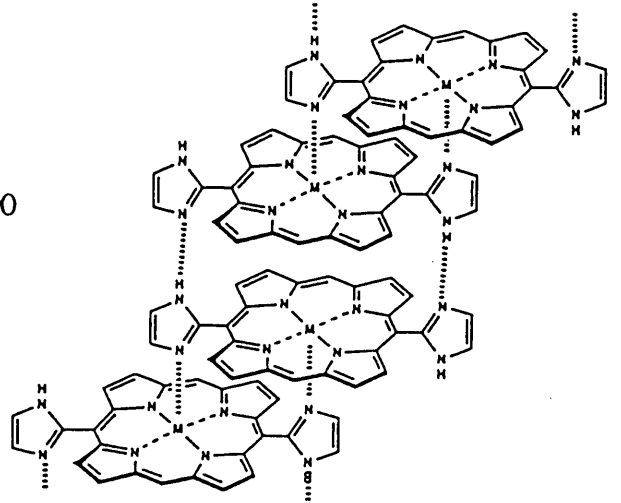
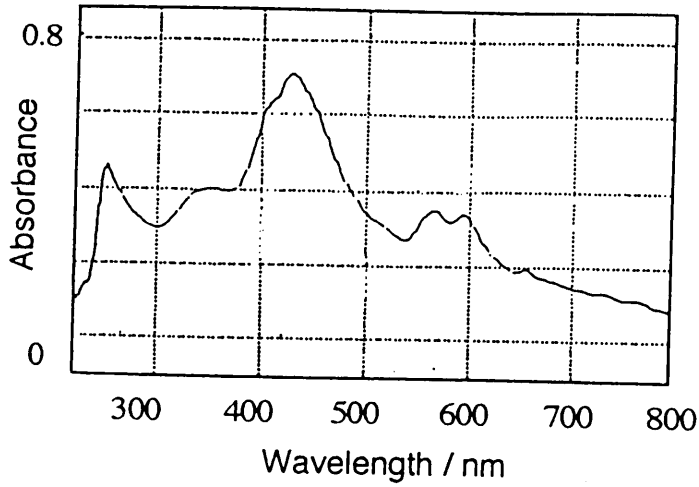
表 4-2 **2** と **NMe-2** の吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$  中)

	吸収(nm)		
	Soret(半値幅)	Q-bands	$\epsilon_\alpha / \epsilon_\beta$
<b>2</b>	429(81)	567,595	0.98
<b>NMe-2</b>	408,426(39)	556,591	0.98

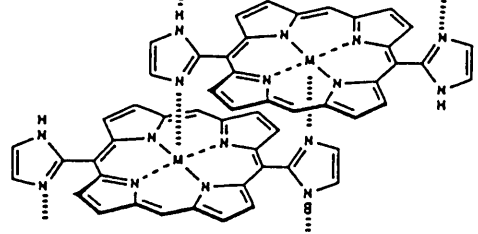
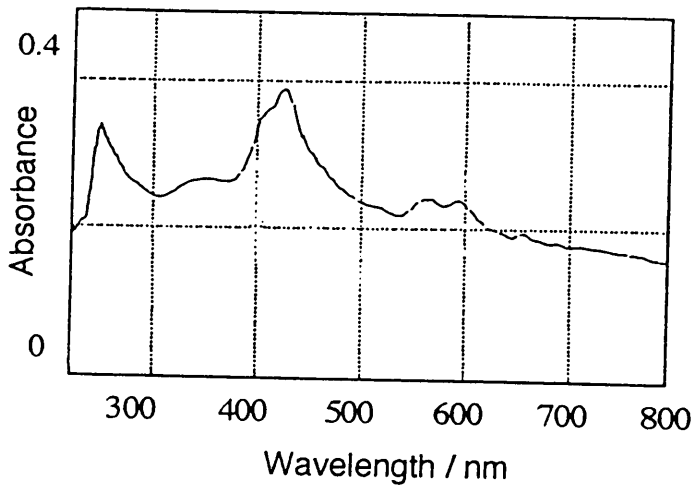
**2** は、**NMe-2** に比べて溶解度が低く、吸収スペクトル測定濃度( $10^{-6}$ M)で飽和状態であった。この **2** の溶液を希釈して行くと、図 4-6 のように、吸収スペクトルが短波長側にシフトし、Soret 帯の半値幅も減少することが分かった。 $10^{-7}$ M における値は **NMe-2** の値とほぼ一致していた。**NMe-2** については濃度依存性は見られず、このことから、**2** は、 $10^{-6}$ M 以上において、図 4-6 のように 2 量体間で水素結合による多量体への組織化が起こっていることが示唆される。



a:  $10^{-6}$  M 429(81), 567, 595



b:  $10^{-6.5}$  M 427(60), 566, 594



c:  $10^{-7}$  M 425(40), 558, 591

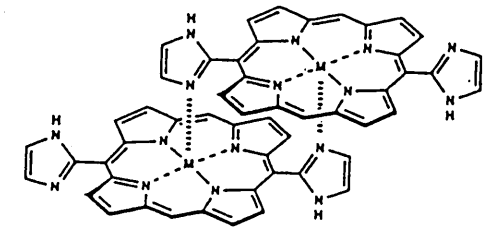
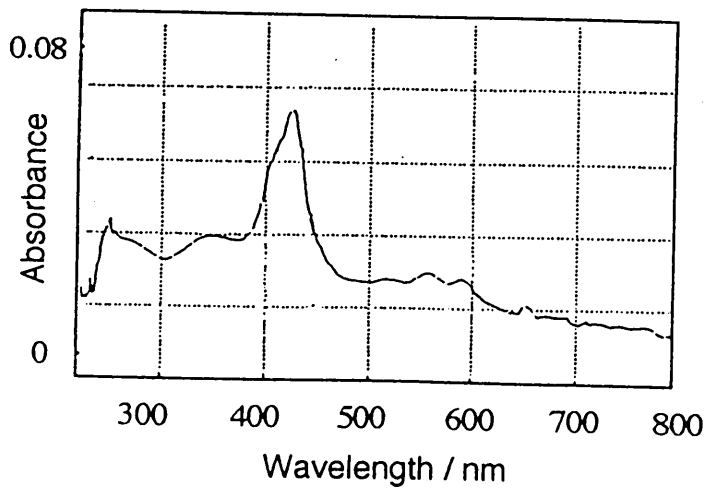


図 4-6 2 の吸収スペクトルの濃度依存性(a:  $10^{-6}$  M, b:  $10^{-6.5}$  M, c:  $10^{-7}$  M、数値は Soret 帯(半値幅), 及び、 $Q_p, Q_s$  を示す)とその推定構造

また、**1** は、 $10^{-6}$  Mで吸収スペクトルに **NMe-1** と差が見られないのに対して、**2** は、このような多量体への変化が見られることから、金属への配位による分極 ( $\delta+$ ) が2量体間の水素結合を強くしていると考えられる (図4-7)。

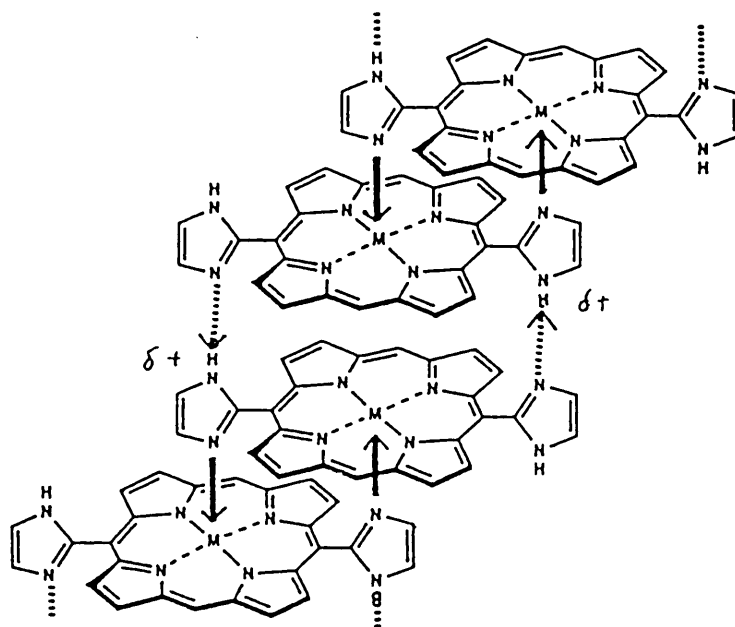


図4-7 2量体間の水素結合による組織化の推定構造

## 4.5 まとめ

水素結合の可能なイミダゾールを導入したポルフィリン (**1**) を水素結合の起こらない N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリン (**NMe-1**) と比較すると吸収、蛍光スペクトルに大きな変化は見られず、この濃度 ( $10^{-7} \sim 10^{-5} \text{M}$ ) では、**1** は水素結合による組織化が起こっていないものと思われる。しかし、**1** は、**NMe-1** に比べてクロロホルムに対する溶解度が低く、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが取れないことから NMR 測定濃度 ( $10^{-5} \text{M}$  以上) では水素結合による組織化が起こっていると考えられる。また、この溶媒に少量の酸(トリフルオロ酢酸)を加え、イミダゾール間の水素結合を切ることで、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが取れることも分かり、水素結合による組織化を支持していた。一方、水素結合の可能な亜鉛錯体 **2** は、水素結合の起こらない **NMe-2** と比較して溶解度がかなり低く  $10^{-6} \text{M}$  で飽和状態であったが、 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{M}$  の範囲で Soret 帯のブロードニングが観測され、低濃度でも組織化が起こっていることが示された。

## 4.6 実験項

### a. 一般操作

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは、日立 R-24 分光計(60MHz)、JEOL EX90 分光計(90MHz) を用いて測定した。溶媒は塩基性アルミナカラムを通した  $\text{CDCl}_3$  (Aldrich) を使い、ケミカルシフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準ピークとして  $\delta$  (ppm) で表記した。UV-VIS スペクトルは大塚電子 MCPD-50S を用いて測定し、セルは 10mm 幅のものを用いた。蛍光スペクトルは日立 F-4500 を用いた。マススペクトルは JEOL JMS-DX300 を用いて行った。薄層クロマトグラフィー(TLC)はアルミナ 60F<sub>254</sub> Type E (E. Merck) を用いた。TLC のスポットは紫外ランプ(254nm, 365nm)による検出法を用いた。カラムク

ロマトグラフィーは粒径 0.063-0.200mm のアルミナ 90basic(activity stage I)(E. Merck)を activity II にして用いた。

b. 1-ベンゾイル-2-(1,3-ジベンゾイル-4-イミダゾリン-2-イル)イミダゾール<sup>8)</sup>

メカニカルスターラー、滴下漏斗、温度計を取り付けた3 lのフラスコに、イミダゾール 3.4 g(0.5 mol)、トリエチルアミン 10.1 g(1.0 mol)、アセトニトリル 500 ml を溶かし、約1時間30分かけて、塩化ベンゾイル 14.1 g(1.0 mol)を滴下漏斗より滴下し、反応させた。(氷、滴下速度により反応温度を約20℃に調節した。)さらに、約20℃で1時間30分攪拌した後、5 lのビーカーに移し、水2.5 l、エーテル450 mlを加えて攪拌しながら約5℃まで冷却(塩氷)し、吸引ろ過により固体を得た。さらに、この固体を水、アセトン、エーテルで順次洗浄した後、吸引ろ過により無色の固体を得た。

収量：1.18 (105%)

融点：198℃-199℃

NMR(CDCl<sub>3</sub>, 60MHz):

8.1 ppm(s,メチン,1.1H)

7.5 ppm(m,芳香環,15H)

7.1 ppm(s,イミダゾール,2.1H)

6.4 ppm(s,ビニル,1.8H)

c. 2-(1,3-ジベンゾイル-4-イミダゾリン-2-イル)イミダゾール 塩酸塩<sup>8)</sup>

2 lのビーカーに、1-ベンゾイル-2-(1,3-ジベンゾイル-4-イミダゾリン-2-イ

ル)イミダゾール 116 g(0.258 mol)を入れ、メタノール385 ml, conc.HCl 23 ml を加え室温で攪拌した。1時間30分攪拌後、溶液が透明(黄)になったので、攪拌を終了した。エーテル 1200ml を加え沈殿を析出させ、一昼夜放置した後、吸引ろ過、エーテルにて洗浄、吸引ろ過により無色の固体を得た。

収量 64.8 g (66%)

NMR(DMSO- $d_6$ , 60MHz):

7.5 ppm(m,芳香環,13H)

6.5 ppm(s,ビニル,2.0H)

d. 2-(1,3-ジベンゾイルイミダゾリジン-2-イル)イミダゾール 塩酸塩<sup>8)</sup>

あらかじめ水20 mlに混ぜた2.62 gの10%-Pd-C、エタノール370ml、2-(1,3-ジベンゾイル-4-イミダゾリジン-2-イル)イミダゾール 塩酸塩 50.0 g(0.131mol)、を21のフラスコに入れ、水素添加装置につなぎ室温で攪拌しながら5時間水素を吸収させた(水素2800ml;理論量3175ml)後、水素風船につなぎ変えて、一晚反応を続けた。翌日、触媒を吸引ろ過し、エタノールで触媒を洗い、ろ液を得た。このろ液を約100 mlまで濃縮し、アセトン260 mlを加え、さらにろ液をほとんど濃縮することで固体を析出させた。アセトン、エーテルによる洗浄を行った後、吸引ろ過により無色の固体を得た。

収量: 59.2 g (107%)

NMR(DMSO- $d_6$ , 60MHz):

7.4 ppm(m,芳香環,メチン,11H)

6.8 ppm(s,イミダゾール,0.8H)

4.1 ppm(q,CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>,1.5H)

e. イミダゾール-2-カルボアルデヒド<sup>8)</sup>

500 ml のフラスコに 2-(1,3-ジベンゾイルイミダゾリジン-2-イル)イミダゾール 塩酸塩 19.1g(0.05mol)、conc.HCl 200 ml を入れ、ドラフト内で 22 時間還流した。その後、生成した安息香酸を吸引ろ過でろ別し、ろ液をほとんど濃縮し、エタノール 100 ml を加え温浸(70℃)した後、全体を氷で 1 時間冷やし、析出したエチレンジアミン塩酸塩をろ別した。ろ液を減圧濃縮し、得られた固体を水に溶かし、重曹を加え中和し固体を析出させた。氷で冷やした後、吸引ろ過、水洗により黄色の固体を得た。

収量：6.11 g (127%)

<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD, 90MHz):

9.7 ppm(s, -CHO, 2.7H)

7.4 ppm(s,アルデヒド型のイミダゾール,5.4H)

7.0 ppm(s,アセタール型のイミダゾール,2.0H)

5.6 ppm(s, -CH(OH)<sub>2</sub>,1.0H)

4.8 ppm(br,-CH(OH)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O)

<sup>1</sup>H-NMR(D<sub>2</sub>O,塩酸塩, 60MHz):

7.3 ppm(s,イミダゾール,2.0H)

6.1 ppm(s, -CH(OH)<sub>2</sub>,0.9H)

4.9 ppm(br,-CH(OH)<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O)

NMR の結果より一部アセタール化しているものと思われる (混合比 -CHO:-CH(OH)<sub>2</sub>=2.7:1.0。IR(KBr, cm<sup>-1</sup>): 3000(br), 2850, 2650(br), 1710(CHO), 1610, 1490, 1440, 1380, 1340, 1280, 1240, 1180, 1140, 1080, 1060, 940。以後の実験には、このまま使用した。

f. 5,15-ビス(2-イミダゾリル)-2,8,12,18-テトラエチル-3,7,13,17-テトラメチルポルフィン(1)

3,3'-ジエチル-4,4'-ジメチル-2,2'-ジピリルメタン 200 mg(0.870mmol)、イミダゾール-2-カルボアルデヒド 84 mg(0.870mmol)、パラトルエンスルホン酸 44 mg (0.234mmol) をメタノール 10 ml に溶かし、15分攪拌した後、暗所に6時間放置した。溶媒を留去した後、残留物を THF 30 ml に溶かし、あらかじめ THF 5 ml に溶かしておいた DDQ 356 mg(1.566mmol) を加え、15分攪拌した後、暗所に6時間放置した。溶媒を留去した後、飽和重曹水溶液で洗浄し、ろ過、真空乾燥により得た。TLC( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性, クロホルム/メタノール=15/1):  $R_f=0.50$  テーリング (UV:365nm 照射により、赤く発光)カラムクロマト( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 塩基性)により精製した。収量: 12.5 mg (6%),  $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, ppm,  $\text{CDCl}_3+\text{CF}_3\text{COOH}$ ): 10.5(s, メソ), 8.3 (s, イミダゾール), 3.8(q, Et), 2.4(s, Me), 1.4(t, Et), -2.7(s, NH).  $^1\text{H-NMR}$ (90MHz, ppm,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 9.5(s, メソ), 6.9(s, イミダゾール), 3.4(q, Et), 1.7(s, Me), 0.5(t, Et), -3.8(s, NH). UV-VIS. (nm,  $\text{CHCl}_3$ ): Soret 404, Q-band 507, 541, 572, 624. 蛍光(nm,  $\text{CHCl}_3$ ): 629. MS:  $M^+=611$ .

g. 亜鉛錯体(2)

ポルフィリン 18 mg( $1.31 \times 10^{-5}$ mol)、クロロホルム 13ml に溶解し、あらかじめメタノール 10ml に溶かしておいた酢酸亜鉛(無水和物) 240 mg( $1.31 \times 10^{-3}$ mol)を加え、1時間還流した。エバポレーターで溶媒を留去した後、水洗、ろ過、真空乾燥により得た。収量: 6.2 mg (70%)。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, ppm,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): 7.3(s, イミダゾール, 4H), 2.0(s, Me, 12H), 1.3(t, Et, 12H).

UV-VIS.(nm,  $\text{CHCl}_3$ ): Soret 425, Q-band 568, 595

蛍光(nm,  $\text{CHCl}_3$ ): 594, (650), MS:  $M^+=673$

## 参考文献

- 1) J. Deisenhofer and H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 829 (1989).
- 2) 豊島喜則, 現代化学, **278**, 26 (1994).
- 3) H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 283-290 (1996).
- 4) ポルフィリンの4つのメソ位にイミダゾールを置換したテトラキス(2-イミダゾリル)ポルフィリンについては、既に報告されている: S. Huang, L. Ding, X. Wang, and G. Li, *Youji Huaxue*, **3**, 189 (1987).
- 5) テトラキス(2-イミダゾリル)ポルフィリンの固体のプロトン伝導率についても報告されている: L. R. Milgrom, S. Bone, D. W. Bruce, and M. P. MacDonald, *J. Mol. Electronics*, **7**, 95 (1991).
- 6) J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, and W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4606 (1987).
- 7) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, M. A. Fox and H-L Pan, *Nature*, **353**, 736 (1991).
- 8) L. A. M. Bastlaansen, P. M. Van Lier, E. F. Godefroi, *Org. Synth.*, **60**, 72 (1981).
- 9) Y. Kobuke and H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4111 (1994).
- 10) Y. Kobuke and H. Miyaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3563-3569 (1996).



## 第5章 自己組織化ポルフィリンの導電率及び活性化エネルギー

( $\pi$ -スタッキングに基づく超分子伝導体を目指して)

### 5.1 はじめに

ポルフィリンに代表される大環状化合物は分子内にポリエンからなる  $\pi$  電子共役系の環状構造を有し、可視域に吸収を持つ、孤立した  $\pi$  電子リッチな空間を有している。もし、このような個々の分子を分子間で強く相互作用させ、カラム状の  $\pi$  軌道の重なりを生じさせることができれば、高い導電性や光伝導性が期待されるものと考えられる<sup>1)-4)</sup>。

また、このような大環状化合物の  $\pi$  軌道の重なりは光合成反応中心のクロロフィル会合体であるスペシャルペアー<sup>5), 6)</sup>や光補集アンテナ錯体<sup>7), 8)</sup>にもみられることから、光エネルギー変換の立場からも興味を持たれている。このような大環状化合物の  $\pi$  スタッキング相互作用について検討するため、今までに共有結合でポルフィリン平面を接近させた 2 量体や多量体が数多く報告されている<sup>9)-14)</sup>。また、一方で超分子化学<sup>15), 16)</sup>の観点から配位結合や水素結合を用いた自己組織化によりポルフィリンをさまざまな配向に固定化した報告がなされるようになった<sup>17)-27)</sup>。

第2章で配位子として N-メチルイミダゾールを導入したポルフィリンを合成し、これがクロロホルム溶液中で中心金属 Zn への配位による自己組織化により中心をずらして  $\pi$  スタッキングしたスペシャルペアーに類似した 2 量体<sup>28)</sup>を形成していることを述べた。さらに、第3章でその中心金属を 5 配位の Zn から 6 配位の可能な Mg に変えることでアンテナ錯体 (LH2) B850 のような連続した  $\pi$  スタッキング構造体<sup>29)</sup>についても記した。また、N-メチルイミダゾールを水素結合の可能なイミダゾールに変えることで水素結合により連続した  $\pi$  スタッキング構造を有するポルフィリン<sup>30)</sup>についても第4章で報告した。本章では、これまで報告してきた自己組織化ポルフィリ

ン (図 5-1) の固体の導電率-温度特性 (活性化エネルギー) 及び光伝導度測定により、 $\pi$ -スタッキングに基づく超分子伝導体の可能性について検討する。

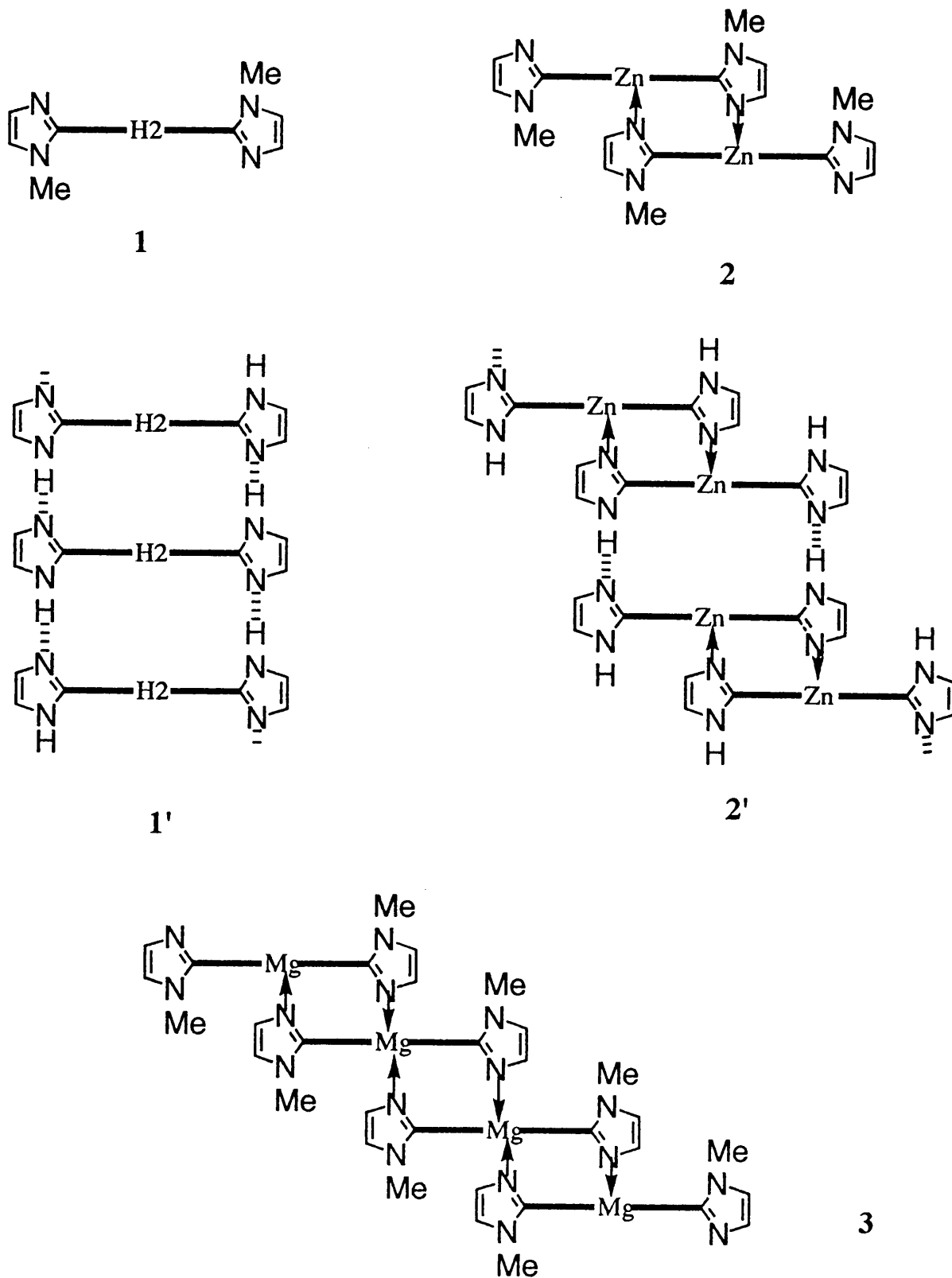


図 5-1 本実験で用いた自己組織化ポルフィリン

## 5.2 自己組織化ポルフィリンの導電率測定<sup>30)</sup>

### a. 導電率-温度特性

イミダゾールを導入したポルフィリンは、大気中の水蒸気を吸着するため、正しい導電率-温度特性の測定が困難であった。そこで水分の影響を除去したポルフィリンの導電率を測定するため、クロロホルム中より電極に析出させた各種ポルフィリンを図5-2のような装置に接続し、約130℃で20分、真空アニールを行い、水分を完全に除去した後、Heガス1Torr.を封入(熱伝導を高めた)し、高感度直流電流計を用いた直流二端子法(図5-3)により固体の導電率-温度特性を評価した。

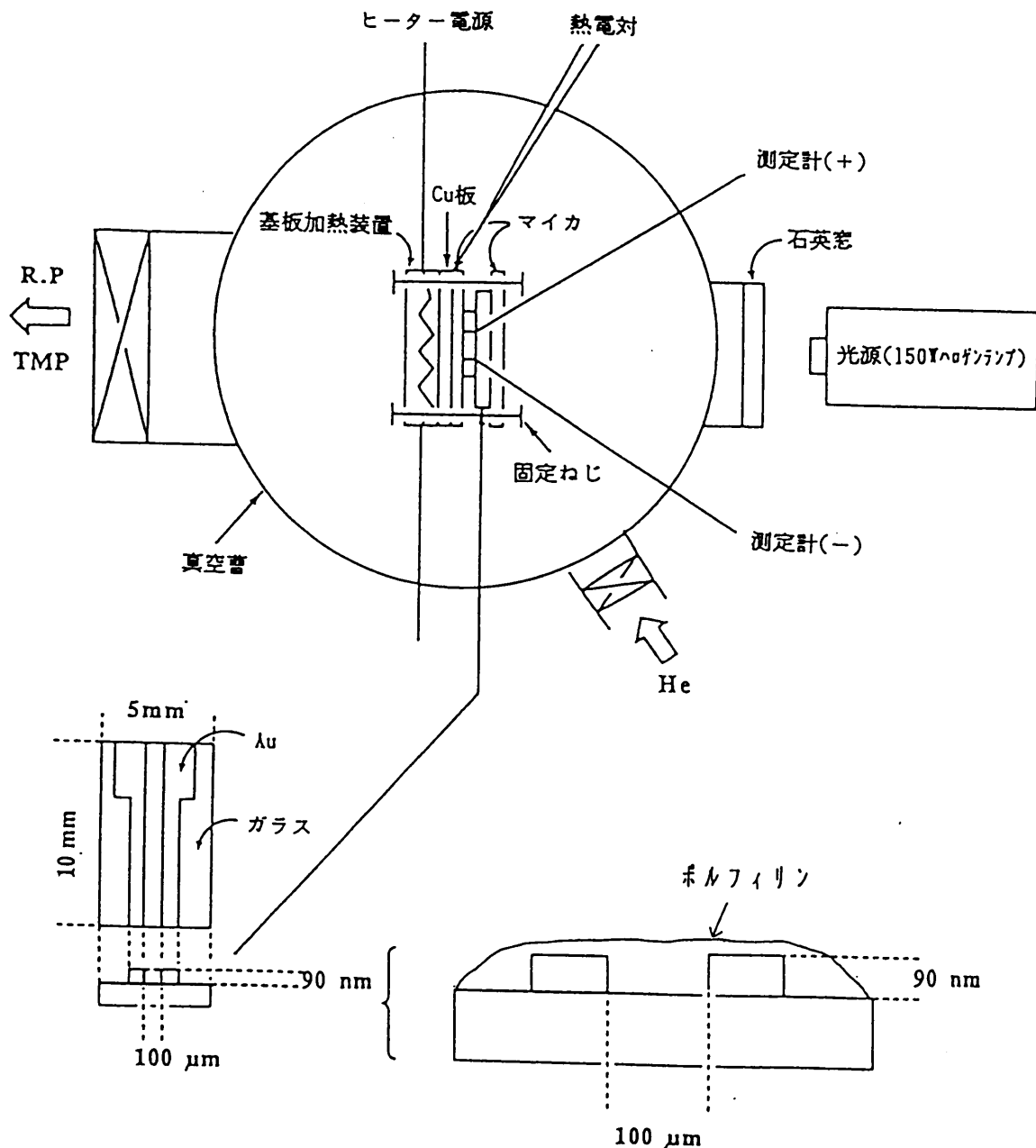


図5-2 導電率測定装置の概観と測定に用いた金電極

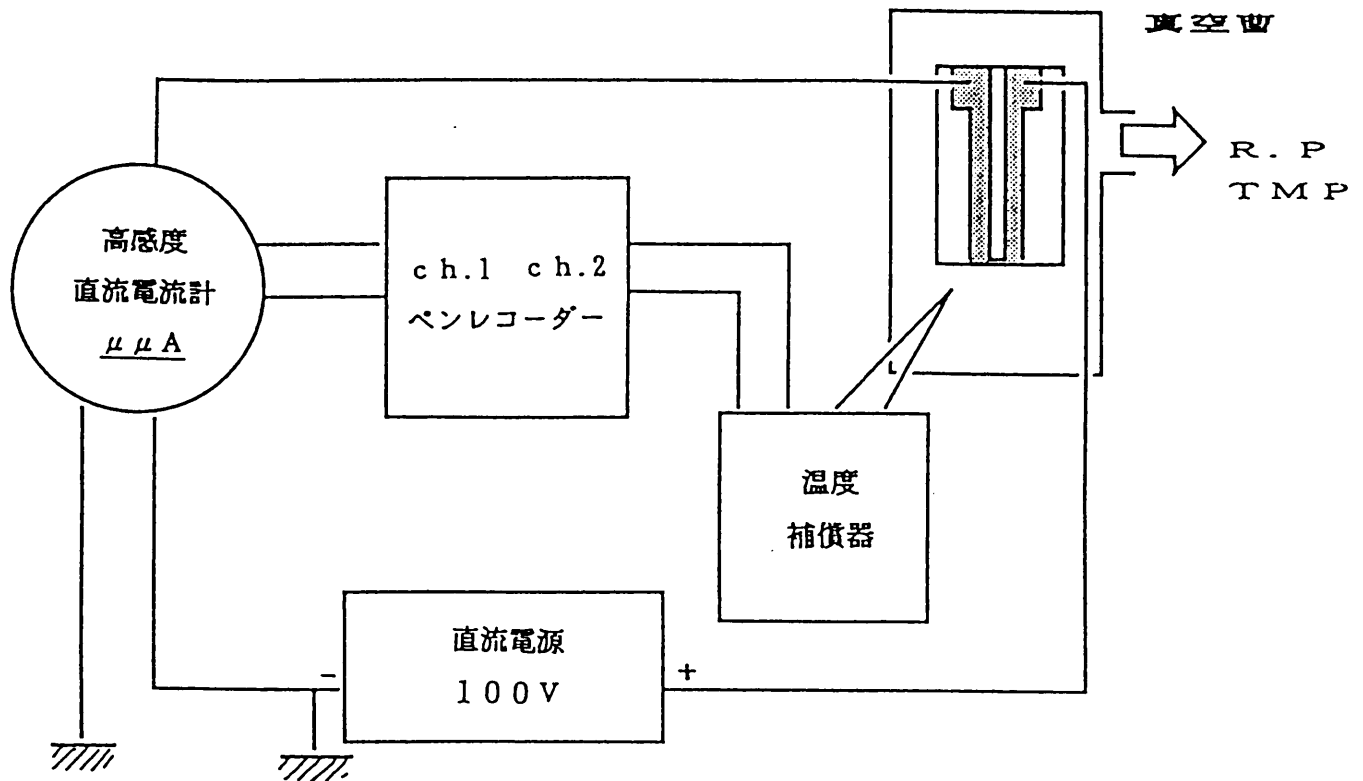


図 5-3 導電率測定装置 (測定系の概観)

溶媒中より析出させたポルフィリンの導電率-温度特性を図 5-4～図 5-7 に示した。縦軸は導電率の対数を、横軸は温度( $1000/T$ )を示した。なお、導電率  $10^{-10} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  以下は感度が悪く測定できず、比較用の OEP の金属錯体が高抵抗なため、温度範囲は  $2.0(227^\circ\text{C}) \sim 2.6(112^\circ\text{C})$  と高いものとなった。

ポルフィリンは一般に半導体であることが知られているが、今回合成した化合物も導電率、 $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$  で与えられる半導体特性を示した。2 量体である **2** は、Zn(OEP) と比較すると、多少、導電率が上昇し、傾きで示される活性化エネルギー  $E_a$  が若干減少する傾向が見られた(図 5-4)。それに対して、多量体の可能な **3** は、Mg(OEP) と比較すると、導電率が 2～3 桁上昇し、活性化エネルギー  $E_a$  が大きく減少することが分かった(図 5-5)。また、水素結合による多量体への組織化が可能な **1'** と **1** を比較すると、活性化エネルギー  $E_a$  が大きく減少することが分かった(図 5-6)。**2'** についても同様に **2** と比較して、活性化エネルギー  $E_a$  の大きな減少が見られた(図 5-7)。

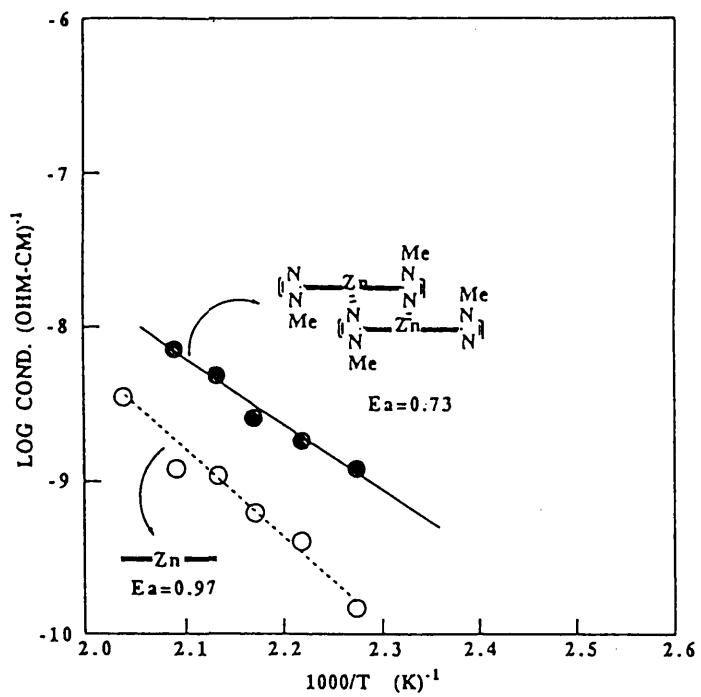


図5-4 Zn錯体2の導電率-温度特性

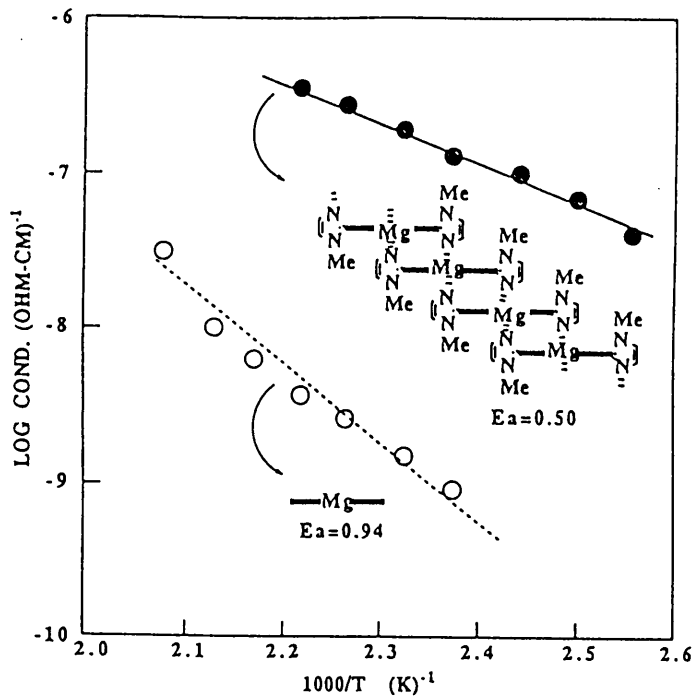


図5-5 Mg錯体3の導電率-温度特性

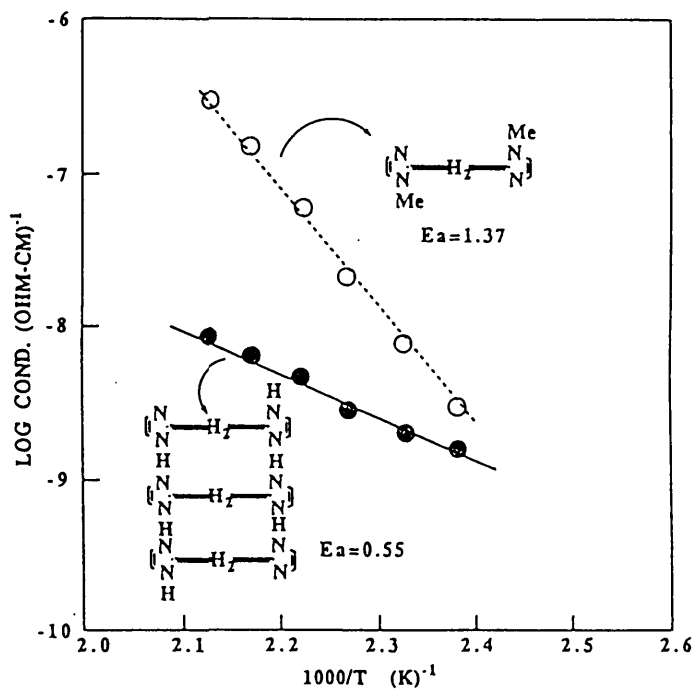


図5-6 1と1'の導電率-温度特性

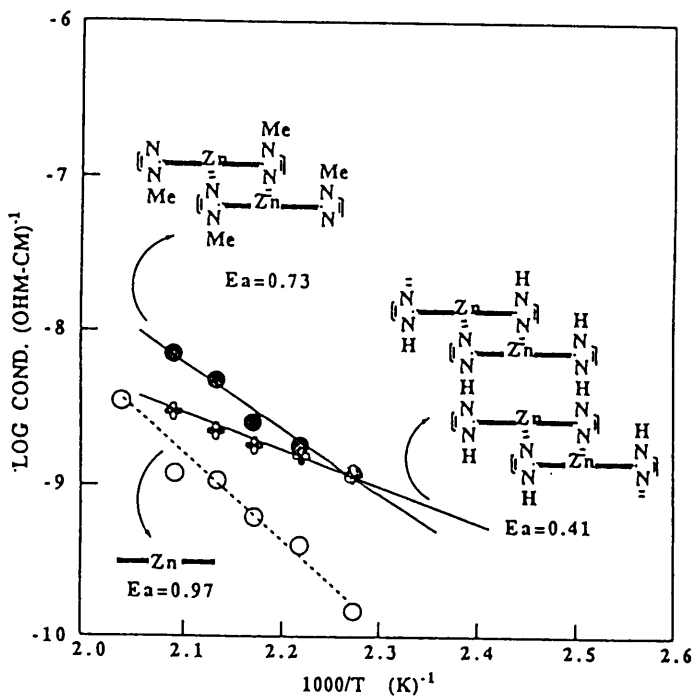


図5-7 2と2'の導電率-温度特性

今回測定に用いたポルフィリンの固体の吸収スペクトル、傾きより求めた室温 (1000/T=3.3:27°C)での推定導電率、活性化エネルギーをまとめて表 5-1 に示した。

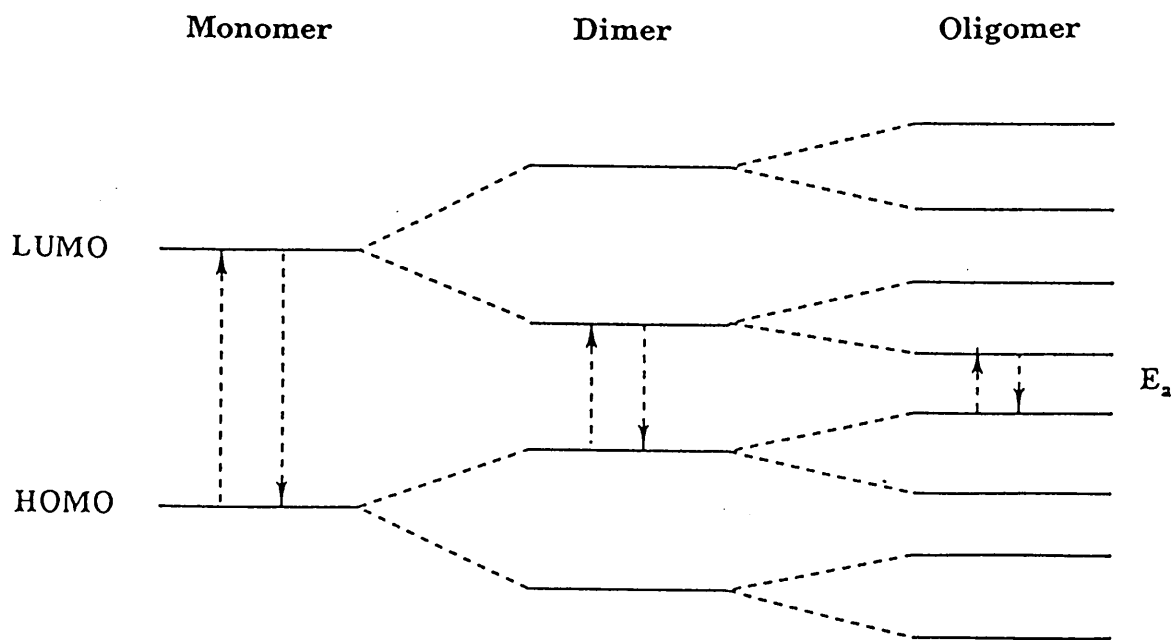
表 5-1 室温での推定導電率と活性化エネルギー

	吸収(nm)	$\sigma$ RT(S·cm <sup>-1</sup> )	Ea(eV)
<b>1</b>	410	10 <sup>-18</sup>	1.37
<b>1'</b>	---	10 <sup>-12</sup>	0.55
OEP	409	10 <sup>-15</sup>	
<b>2</b>	433	10 <sup>-14</sup>	0.73
<b>2'</b>	---	10 <sup>-11</sup>	0.41
Zn(OEP)	409	10 <sup>-15</sup>	0.97
<b>3</b>	428	10 <sup>-9</sup>	0.50
Mg(OEP)	414	10 <sup>-14</sup>	0.94

なお、**1'**及び**2'**の固体の吸収スペクトルは Soret 帯がつぶれて、はっきりしなかった。OEP, Zn(OEP), Mg(OEP)の室温の推定導電率は 10<sup>-14~15</sup> S·cm<sup>-1</sup>であったが、組織化の起こらない**1**は N-メチルイミダゾールの導入による立体障害のため自然の  $\pi$ -スタッキングも起こりにくくなっているためか、活性化エネルギーEaが 1.37eV と大きくなり、室温の導電率が 10<sup>-18</sup>S·cm<sup>-1</sup>と低くなった。それに対して、水素結合による組織化が可能な**1'**は活性化エネルギーEaが 0.55eV と小さくなり、室温の導電率が 10<sup>-12</sup>S·cm<sup>-1</sup>と高くなった。また、2量体である**2**は Zn(OEP)に比べ、固体の吸収スペクトルが長波長シフトしていることから、強い分子間相互作用が起こっていることがわかるが、導電率は Zn(OEP)と大きな違いはなく、2量体レベルでは導電率に大きな変化は見られないものと考えられる。一方**2'**は水素結合による多量体への組織化が可能であるため、活性化エネルギーEaが 0.41eV と小さくなり、導電率が 10<sup>-11</sup>S·cm<sup>-1</sup>と高くなったと考えられる。配位による多量体が可能な**3**は、活性化エネルギーEaが 0.50eV と小さな値となり、導電率が 10<sup>-9</sup>S·cm<sup>-1</sup>と高くなった。

これらの活性化エネルギー ( $E_a$ )の減少や導電率の変化は配位や水素結合による多量体への組織化の結果生じたものと考えられる。多量体の形成による活性化エネルギーの減少の概念をバンドモデルを用いて図 5-8 に示した。単量体では、HOMO、LUMO の幅が広がっているため  $E_a$  が大きい。2 量体、多量体と組織化を形成することで軌道が分裂し、HOMO、LUMO の幅が縮まったため  $E_a$  が小さくなったものと考えられる。また、Mg 錯体 **3** の導電率は、水素結合による多量体 **1'** の導電率よりも大きな値であり、配位による、より接近した部分的な  $\pi$ -スタッキング構造が導電率を上昇させたものと考えられる。しかし、今回用いた Mg 錯体 **3** は組織化を妨げる異性体 (シス体) が含まれており、さらに、クロロホルムから析出させたポルフィリンはアモルファス状であることから、このサンプルは十分組織化しているとは考えられず、今後、異性体を分離した結晶性のサンプルが得られれば、もっと導電性が高く、活性化エネルギーが減少した金属的なサンプルが得られるのではないかと考えられる。

Band model:



Conductivity:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$

図 5-8 多量体の形成による活性化エネルギー  $E_a$  の減少

b. 光伝導度について

石英窓を通してサンプルに光(150W のハロゲンランプ)を照射する(図 5-9)ことで、光伝導度の比較を行った。

光電流  $I_p$  は、

$$I_p = I - I_d$$

$I$ : 光照射時の電流

$I_d$ : 暗電流

で与えられるが、 $I_p$  は温度を上げて、 $I_d$  が 10~100pA となる範囲で光を照射して測定した。

また、得られた  $I_p$  を次式に代入して、光伝導度を求めた。

$$\sigma_p = l \cdot I_p / (S \cdot V)$$

$l$ : 0.01cm(電極間距離)

$S$ :  $900 \times 10^{-8} \text{cm}^2$ (電極断面積)

$V$ : 100V(印加電圧)

今回測定したサンプルの  $I_p$ 、 $\sigma_p$  を表 5-2 に示した。

表 5-2 ポルフィリンの光電流と光伝導度

	$I_p$ (pA)	$\sigma_p$ ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )
<b>1</b>	13	$1.44 \times 10^{-10}$
<b>1'</b>	13	$1.44 \times 10^{-10}$
OEP	127	$1.41 \times 10^{-9}$
<b>2</b>	7	$7.78 \times 10^{-11}$
<b>2'</b>	----	----
Zn(OEP)	83	$9.22 \times 10^{-10}$
<b>3</b>	30	$3.33 \times 10^{-10}$
Mg(OEP)	86	$9.56 \times 10^{-10}$



イミダゾールを導入したポルフィリンの光伝導度は OEP やその金属錯体と比較すると小さな値となった。なお、**2'**は光電流が小さすぎて測定できなかった。分子間相互作用が起こり、吸収がブロード(つぶれる)になることで光伝導度は小さくなるものと考えられる。結果的には $\pi$ -スタッキングすることで光伝導度は小さくなったが、アンテナ錯体(LH2)が、 $\pi$ -スタッキングしてないB800と $\pi$ -スタッキングしたB850を同じ膜タンパク質中に有し、B800で吸収した光エネルギーをB850に移動して蓄えていること(光エネルギーを吸収するには、 $\pi$ -スタッキングしてない方が有利?)を考えると、興味深い結果であった。

### 5.3 まとめ

N-メチルイミダゾール及びイミダゾールを導入したポルフィリンを合成し、金属への配位やイミダゾール間の水素結合を用いた自己組織化により、連続した $\pi$ -スタッキング構造体を形成させ、その導電率-温度特性(活性化エネルギー)、光伝導度を評価したところ、ポルフィリンの組織化に伴う導電率の上昇や活性化エネルギーの減少がみられた。また、光伝導度は、 $\pi$ -スタッキングすることで小さくなることが分かった。

### 5.4 実験項

#### 試料

本実験で用いた試料(図5-1)の合成法は、本論文の第2章から第4章の実験項に記した。なお、本実験段階では、Mg錯体3の異性体(シス体)を分離できなかったため、トランス体とシス体の混合物で測定している。その後、トランス体の単離法は確立している(第2章参照)。

## 金電極の作成

ガラス基板(コーニング 7059, 20mm×20mm)をダブルソースの真空蒸着装置にセットし、ガラス基板表面にニクロムを薄く蒸着した後、金を蒸着した。

この基板を 10mm×5mm に切断し、表面にフォトレジスト(OMR-83)をスピンコーティング(4000rpm)した後、20分、85℃でプレベイクした。

右図のようなマスク(間隔 0.1mm, 長さ 10mm)

をつけ、露光、現像、リンスした後、20分、145℃でアフターベイクした。



王水、塩酸で基板をエッチングし、水洗し

た後、トリクレンにつけて、フォトレジス

トをふきとり、エタノールで洗浄、よくふいて基板を得た。膜厚(金電極の高さ)は、Sloan Technology Corp.の表面粗さ計とオリンパスの TO 式顕微干涉計 MI 型で測定した(900 Å)。

## 導電率-温度測定

金電極間に試料をクロロホルム中より析出させ、リード線を銀ペーストで電極に固定し、METRONIX CORP.の定電圧電源 MODEL 5244 で直流電圧 100V を加え、電極間の電流を東亜電波工業の DC MICROVOLT AMMETER MODEL PM-18R により求めた。記録は、RIKEN DENSHI の X-Y Recorder MODEL F-3DG にて行った。真空アニールは、基板を島津の TMP POWER SOURCE EI-280A による真空蒸着装置にセットし、ロータリーポンプ、ターボ分子ポンプで高真空にし、基板加熱装置で真空アニールした(約 130℃、20分)。なお、測定は正確な活性化エネルギーを求めるため、熱伝導の高い He ガスを 1 torr 真空装置内に封入し、導電率-温度測定を行った。また、導電率  $10^{10} [\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}]$  以下は感度が悪く測定できず、比較用の OEP の金属錯体が高抵抗なため、測

定温度範囲は  $2.0(227^{\circ}\text{C})\sim 2.6(112^{\circ}\text{C})[1000/T(\text{K})^{-1}]$  と高いものとなった。

### 参考文献

- 1) B.M. Hoffman and J. A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 15 (1983).
- 2) J. P. Collman, J. T. McDevitt, C. R. Leidner, G. T. Yee, J. B. Torrance, and W. A. Little, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4606 (1987).
- 3) P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. deHaas, M. A. Fox and H-L Pan, *Nature*, **353**, 736 (1991).
- 4) フタロシアニンに関しては多くの報告がされている。例えば, T. J. Marks, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 582 (1991), 及びその引用文献。
- 5) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984).
- 6) J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **84**, 530 (1987).
- 7) S. Karrasch, P. Bullough, R. Ghosh, *EMBO.J.*, **14**, 631 (1995).
- 8) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs, *Nature*, **374**, 517 (1995).
- 9) I. Tabushi, T. Sasaki, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1913 (1982).
- 10) C. K. Chang, I. Abdalmuhdi, *J. Org. Chem.*, **48**, 5388 (1983).
- 11) J. L. Sessler, J. Hugdahl, M. R. Johnson, *J. Org. Chem.*, **51**, 2838 (1986).
- 12) A. Osuka, K. Maruyama, *Chem.Lett.*, 825 (1987).
- 13) H. Meier, Y. Kobuke, S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 923 (1989).
- 14) T. Nagata, A. Osuka, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3054 (1990).

- 15) J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 89 (1988).
- 16) J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 1304 (1990).
- 17) Y. Aoyama, T. Kamohara, A. Yamagishi, H. Toi, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2143 (1987).
- 18) E. B. Fleischer and A. M. Shachter, *Inorg. Chem.*, **30**, 3763 (1991).
- 19) C. A. Hunter and L. D. Sarson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 2313 (1994).
- 20) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, and Y. Sasaki, *Chem. Lett.*, 765 (1995).
- 21) X. Chi, A. J. Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, and L. D. Sarson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2567 (1995).
- 22) L. D. Sarson, K. Ueda, M. Takeuchi, and S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 619 (1996).
- 23) R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, and H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3980 (1996).
- 24) H. Yuan, L. Thomas, L. K. Woo, *Inorg. Chem.*, **35**, 2808 (1996).
- 25) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3606 (1991).
- 26) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, and R. Robson, *Nature (London)*, **369**, 727 (1994).
- 27) C. M. Drain and J. M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2313 (1994).
- 28) Y. Kobuke and H. Miyaji, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4111 (1994).
- 29) Y. Kobuke and H. Miyaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3563-3569 (1996).
- 30) H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 283-290 (1996).

## 第6章 ヒドロキノン置換ポルフィリンの金属配位による 自己組織化 (アンテナ錯体, 人工クロロソーム)

### 6.1 はじめに

バクテリオクロロフィル c (Bchl c) やバクテリオクロロフィル d (Bchl d) からなる緑色光合成細菌は、クロロソームと呼ばれるアンテナ錯体を形成している。クロロソームは細胞膜の内側に付着する形で存在しており、膜タンパク質が無くてもそれ自身で超構造を形成していると考えられている。Bchl c を無極性溶媒に溶かすとクロロソームとよく似た吸収スペクトルを与えることから、ヒドロキシル基が Mg に配位した多量体 (図 6-1) を形成しているものと考えられている<sup>1)</sup>が、その超構造はまだ明らかではなく色々なモデルが提唱されている<sup>2)-6)</sup>。

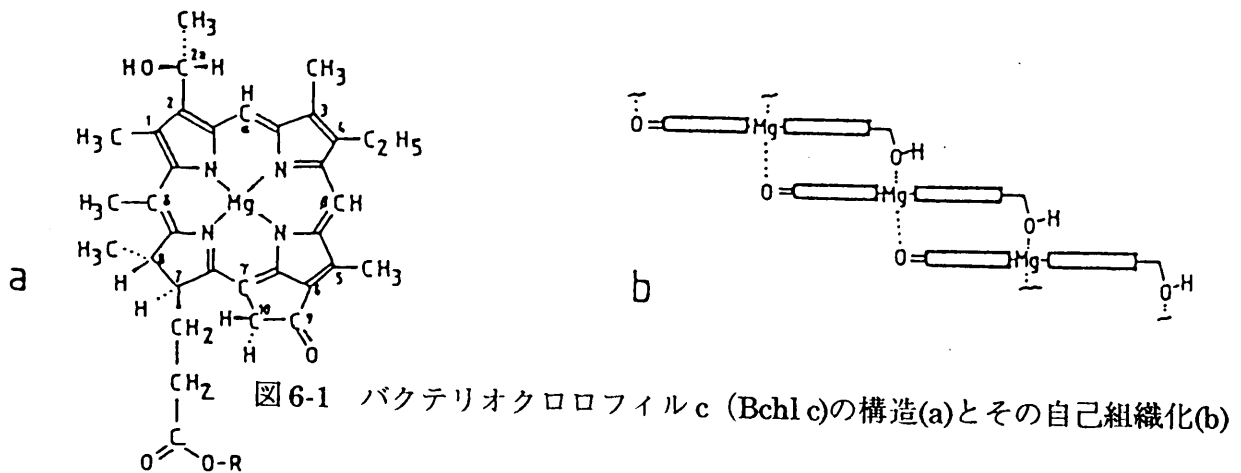


図 6-1 バクテリオクロロフィル c (Bchl c) の構造(a)とその自己組織化(b)

クロロソーム中の Bchl c が、ヒドロキシル基の Mg への配位を用いた自己組織化を行っている観点から、我々は、ヒドロキノンを導入したポルフィリンを合成し、両側にのびたヒドロキシル基の Mg への配位を用いた多量体への自己組織化 (図 6-2) について検討した。

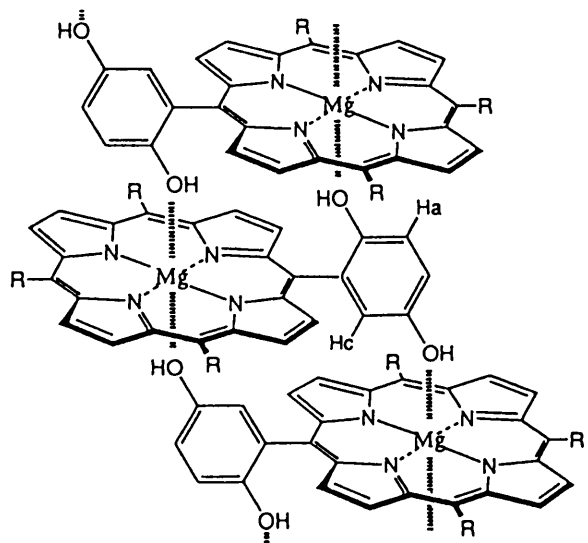


図 6-2 ヒドロキノンの配位を用いた自己組織化

## 6.2 ヒドロキノン置換ポルフィリン<sup>7)-10)</sup>の合成

ヒドロキノンをもソ位に1つ導入したポルフィリンの合成法を図6-3に示した。

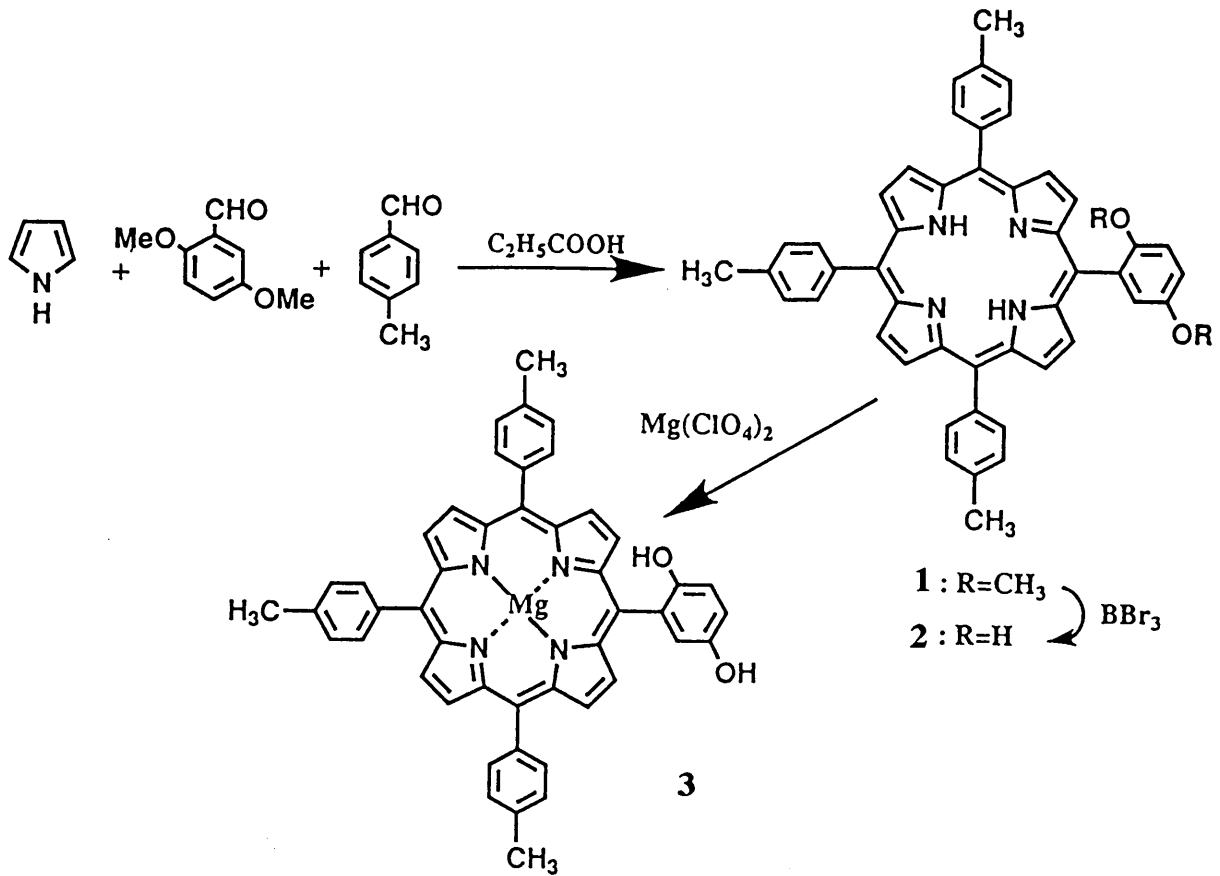


図6-3 ヒドロキノン置換ポルフィリンの合成スキーム

2,5-ジメトキシベンズアルデヒド、トルアルデヒド、及びピロールをプロピオン酸中で還流してポルフィリンを合成し、その混合物からカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン=3/2）によりモノ置換体 **1** ( $R_f=0.4$  成分) を単離した ( $Y=5\%$ )。さらにこれを三臭化ホウ素で脱メチル化し、窒素雰囲気下（グローブボックス中）でカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム／酢酸エチル=15/1）を行い、メイン成分の **2** ( $R_f=0.5$ ) を得た ( $Y=82\%$ )。さらに  $Mg$  錯体 **3** は、**2** を窒素下でピリジン中、過塩素酸マグネシウムと共に還流<sup>11)</sup> し、カラムクロマトグラフィーにて得た ( $Y=30\%$ )。

### 6.3 吸収・蛍光スペクトル

モノヒドロキノン置換ポルフィリン **2** とその Mg 錯体 **3** の吸収・蛍光スペクトルをテトラトリルポルフィリン (H<sub>2</sub>-TTP) とその Mg 錯体 (MgTTP) と比較して表 6-1 に示した。

表 6-1 吸収・蛍光スペクトルの比較 (CHCl<sub>3</sub> 中)

	UV-visible (nm)		Fluorescence (nm)
	Soret Band	Q-Bands	
<b>2</b>	422	518, 553, 592, 650	649, 711
H <sub>2</sub> TTP	422	520, 556, 593, 648	651, 711
<b>3</b>	428	565, 606	611, 662
MgTTP	429	565, 607	611, 663

フリーベースポルフィリン **2**、Mg 錯体 **3** は、H<sub>2</sub>-TTP、MgTTP とほぼ同様な吸収、蛍光スペクトルを与え、ポルフィリン及びその金属錯体が合成されたことが分かった。一方、Mg 錯体 **3** は、吸収スペクトルの分裂や蛍光スペクトルの長波長シフトは観測されず、吸収、蛍光スペクトルの測定濃度 (10<sup>-7</sup>~10<sup>-6</sup>M) では、組織化は起こっていないものと考えられる。さらに高濃度での組織化について検討するため、次に <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの測定を行った。

## 6.4 $^1\text{H}$ -NMR スペクトル

### a. フリーベースポルフィリンと Mg 錯体の比較

フリーベースポルフィリン **2** と Mg 錯体 **3** の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル(8mM, 20°C) を比較したところ、組織化を示すピークの分裂や高磁場シフトが見られた (図 6-4)。

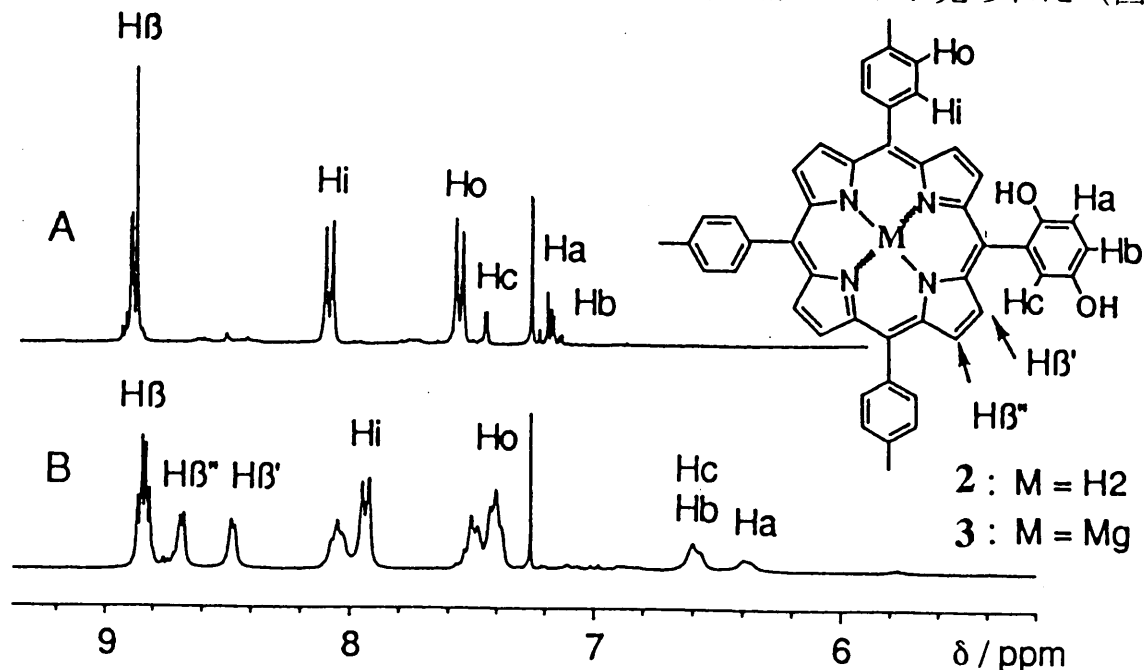


図 6-4 フリーベース **2**(A)と Mg 錯体 **3**(B)の 270MHz  $^1\text{H}$ -NMR スペクトル ( $\text{CDCl}_3$ , 8 mM, 20°C)

図 6-4 より、フリーベース **2** の  $\beta$ -プロトンのピークが  $\delta$  8.90ppm (8H) に見られるのに対し、Mg 錯体 **3** の  $\beta$ -プロトンのピークは  $\delta$  8.84ppm (4H) と高磁場シフトした 2 つのダブレットピーク  $\delta$  8.68、8.43 (各々 2H) に分裂していた。また、**2** のトリルのプロトンのピークは、 $A_2B_2$  パターンで  $\delta$  8.08 (6H, H<sub>2'</sub>と H<sub>6'</sub>)と  $\delta$  7.56 (6H, H<sub>3'</sub>と H<sub>5'</sub>)に見られるが、**3** は 2 つのグループ  $\delta$  8.05, 7.93 と  $\delta$  7.49, 7.41 に分裂していた。さらにヒドロキノンの芳香環のプロトンは顕著に高磁場シフトしていることが分かった。**2** のヒドロキノンの芳香環のプロトン Ha, Hb, Hc のピークは、それぞれカップリングパターンから  $\delta$  7.21, 7.16, 7.45 に見られるが、**3** は、 $\delta$  6.58 (2H) と  $\delta$  6.38 (1H) に高磁場シフトしていた。これらの高磁場シフトしたピークの帰属は困難であり、濃度によりピーク的位置が変化することも分かったので、次に NMR の濃度依存性について検討した。



## b. Mg 錯体の NMR の濃度依存性

Mg 錯体 **3** (8mM) の  $\text{CDCl}_3$  溶液を順次 2 倍ずつ希釈していった際の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの変化を図 6-5 に示した。

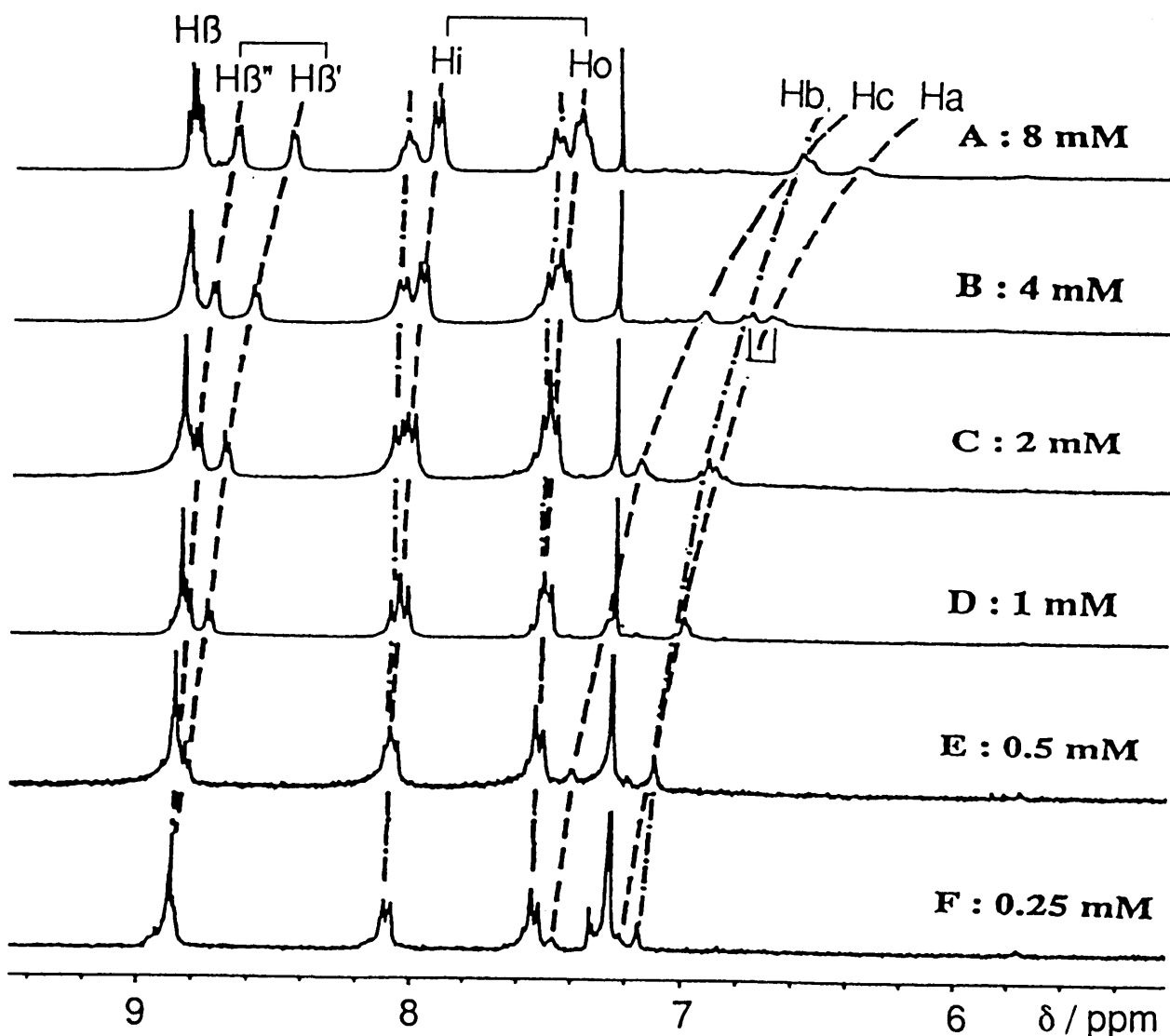


図 6-5 Mg 錯体 **3** の各濃度における  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの変化( $\text{CDCl}_3$ , 20°C)

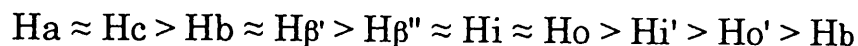
図 6-5 より、ヒドロキノンの芳香環のプロトン Ha, Hb, Hc のピークが図の点線のように変化していることが分かり、濃度を下げていくと徐々に低磁場シフトし、F の濃度(0.25mM)では、フリーベース **2** とほぼ同様なスペクトルを与えることが分かった。他の  $\beta$  プロトンやトリルのプロトンのピークについても高磁場シフトや分裂がなくなることからこの濃度では単量体で存在していると考えられる。

ヒドロキノンの芳香環のプロトン Ha, Hb, Hc のピークの帰属を明確にするため B

の濃度(4mM)において COSY スペクトルを測定したところ、 $\delta$  6.68 と 6.78ppm に相関がみられ、オルト位の関係にある Ha, Hb のいずれかのプロトンであることが分かった。また、H  $\beta''$  と H  $\beta'$ 、Hi と Ho にも相関が見られ、となりの位置関係にあるプロトンであることが分かった。高濃度において図 6-2 のような組織化が起これば、Ha と Hc のプロトンはポルフィリンの環電流の影響を強く受け同様に大きく高磁場シフトすると考えられるので同様に大きく高磁場シフトしている2つのピークが Ha, Hc であり、あまり大きく高磁場シフトしていないピークが Hb であると考えられる。B の濃度(4mM)において Ha と Hb の相関は既に明らかであるので、 $\delta$  6.68ppm が Ha のプロトンであり、 $\delta$  6.78ppm が Hb のプロトンであると考えられる。また、H  $\beta'$  と H  $\beta''$  は組織化によりポルフィリン平面のすぐ上 (下) にくるため、高磁場シフトし、内側の H  $\beta'$  の方が環電流の影響を強く受けるので大きく高磁場シフトしたものと考えられる。このような配位による組織化は、低温の方が有利であると考えられるので次に温度依存性について検討した。

### c. Mg 錯体の NMR の温度依存性

Mg 錯体 **3** (8mM) の  $\text{CDCl}_3$  溶液の温度を  $-40^\circ\text{C}$  まで下げた時のそれぞれのピークの化学シフトの変化をまとめて図 6-6 に示した。温度を下げていくと、次の順で顕著な高磁場シフトが起こっていることが明らかとなった。



Ha, Hc に最も大きな高磁場シフトが見られ、濃度変化させた時と同様な傾向が見られた。なお、Hc のピークは、 $20^\circ\text{C}$  では Hb のピークと重なっていたが、温度を下げることで高磁場シフトしてきた。これらのピークは、ブロードであり、溶液中で単量体、2 量体、多量体の平衡状態を取っていることが考えられる。(なお、ヒドロキノンの芳香環のプロトン Ha, Hb, Hc は、 $-30^\circ\text{C}$  以下になるとかなりブロードになり、ピークの位置がはっきりしなかった。)

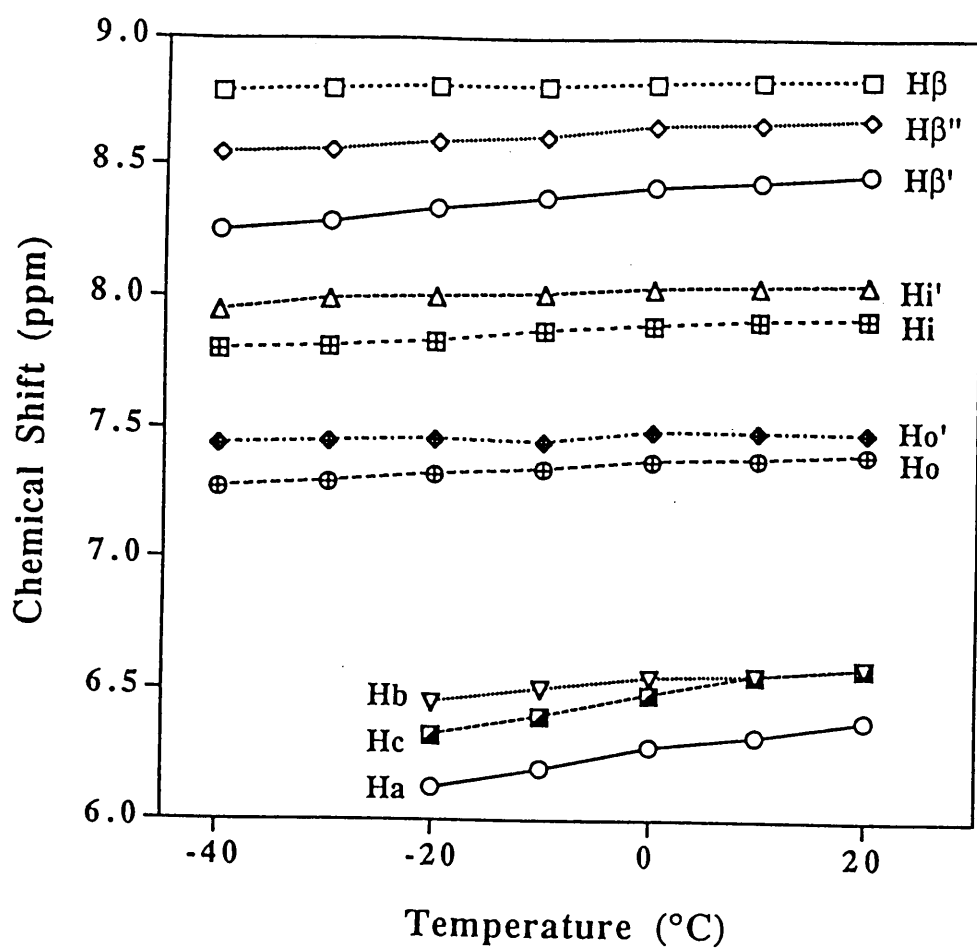


図 6-6 Mg 錯体 3 の各温度における NMR ケミカルシフトの変化(CDCl<sub>3</sub>, 8 mM)

## 6.5 Mg 錯体の自己組織化の考察

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルの測定結果より、ヒドロキノンのヒドロキシル部の Mg への配位に図 6-7 の mode A、mode B の 2 種類があり、ヒドロキノンの芳香環のプロトン  $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  がポルフィリン平面のすぐ上（下）に来るため環電流の影響を強く受け、高磁場シフトしたものと考えられる。また、 $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_c$  は同様に高磁場シフトし、低温にしても単量体と多量体のピークに分裂せず、mode A、mode B のピークにも分裂しないことから、NMR の時間スケール内で単量体、2 量体、多量体間、及び mode A、mode B 間で速やかな平衡にあるものと考えられる。

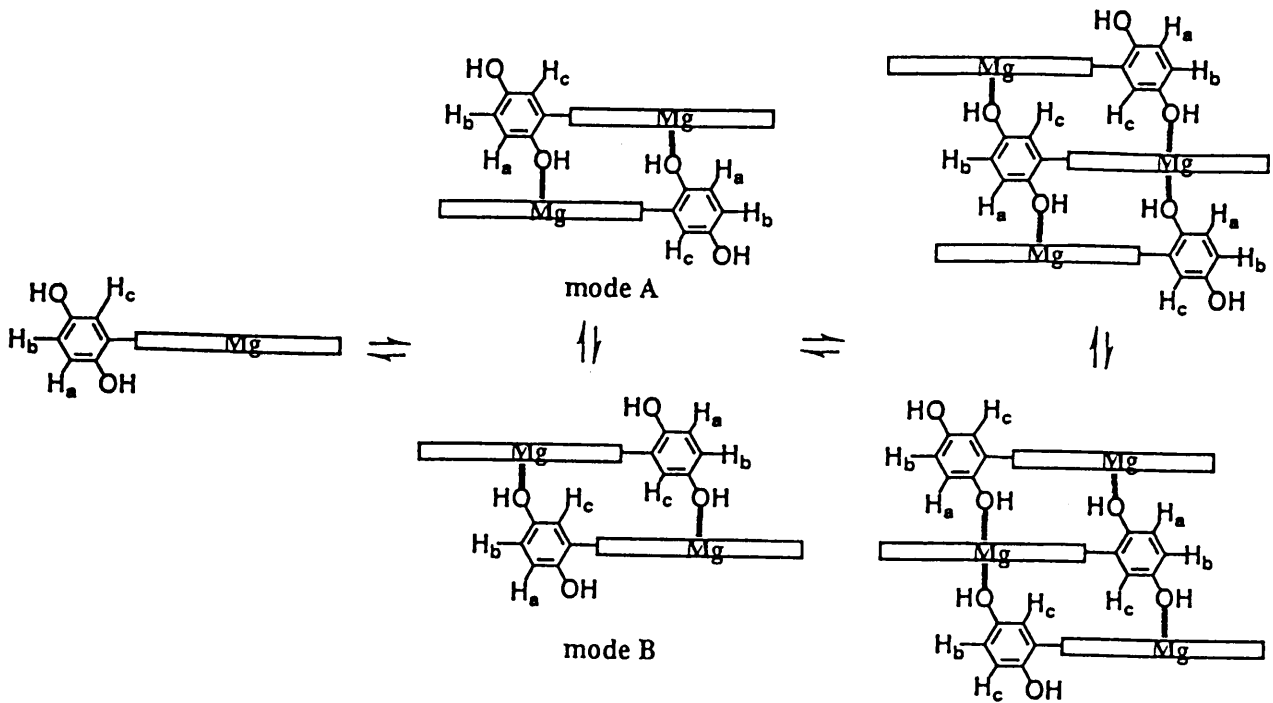


図 6-7 Mg 錯体 3 の配位による組織化のモードとその交換

## 6.6 まとめ

ヒドロキノン置換ポルフィリン **2** とその Mg 錯体 **3** を合成し、Mg 錯体 **3** のヒドロキノンのヒドロキシル基の Mg への配位による自己組織化を  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにより検討したところ、高濃度、低温においてヒドロキノンの芳香環のプロトンにポルフィリンの環電流の影響による顕著な高磁場シフトが見られ、配位による自己組織化が示された。また、ポルフィリン環のピロールの  $\beta$  プロトンのうち、導入したヒドロキノンに近い側の  $\text{H } \beta'$  と  $\text{H } \beta''$  (特に  $\text{H } \beta'$ ) がポルフィリンの環電流の影響を強くうけて顕著に高磁場シフトすることから、中心をずらしてポルフィリン平面が向い合った構造に自己組織化されたことが明らかとなった。

## 6.7 実験項

### a. 一般操作

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルは JEOL JNM EX270 分光計(270MHz)を用いて測定した。溶媒は、 $\text{CDCl}_3$ (Aldrich)を用い、ケミカルシフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準ピークとして  $\delta$  (ppm)、結合定数は  $J$  (Hz) で表記した。UV-VIS スペクトルは大塚電子 MCPD-50S を用いて測定した。蛍光スペクトルは日立 F-4500 を用いた。薄層クロマトグラフィー(TLC)はシリカゲル 60F<sub>254</sub>(Merck)を用いた。TLC のスポットは紫外ランプ(365nm)による検出法を用いた。カラムクロマトグラフィーは粒径 0.063-0.200mm のシリカゲル 60 (Merck)を担体に用いた。

### b. 5-(2',5'-ジメトキシフェニル)-10,15,20-(4"-メチルフェニル)-ポルフィン(**1**)

蒸留して得られたピロール (0.67 g, 10 mmol)、2,5-ジメトキシベンズアルデヒド (0.66 g, 4 mmol)、*p*-トルアルデヒド (0.72 g, 6 mmol) を 40 ml のプロピオン酸中で 0.5 時間還流した。TLC (展開溶媒; クロロホルム/ヘキサン=3/2) において、 $R_f = 0.8$  (テトラトリルポルフィリン)、0.4 (モノ置換体) 及び 0.15 (ジ置換体)

にポルフィリンの赤い発光が見られた。溶媒を留去した後、カラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム／ヘキサン＝3／2）にて、 $R_f = 0.4$ の成分を単離した。収量 88 mg（5%）。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.85-8.80 (m, 8H,  $\beta\text{H}$ ), 8.25 (d,  $J = 8$  Hz, 6H, 2", 6"-H), 7.61 (d,  $J = 3$  Hz, 1H, 6'-H), 7.55 (d,  $J = 8$  Hz, 6H, 3", 5"-H), 7.32 (d of d,  $J = 8, 3$  Hz, 1H, 4'-H), 7.26 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 3'-H), 3.91 (s, 3H, 2'-OCH<sub>3</sub>), 3.51 (s, 3H, 5'-OCH<sub>3</sub>), 2.70 (s, 9H, 4"-CH<sub>3</sub>), -2.74 (s, 2H, NH).  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 422, 519, 553, 593, 651 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 650, 712 nm.

c. 5-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)-10,15,20-(4"-メチルフェニル)-ポルフィン(2)

2,5-ジメトキシフェニル置換ポルフィリン **1** (44 mg, 0.064 mmol) を乾燥塩化メチレン 3ml に溶解し、 $\text{BBr}_3$  を 0.5 ml 加え、窒素下で 3 時間攪拌した。反応液を塩化メチレン 10 ml に希釈し、水を注意深く滴下し、 $\text{BBr}_3$  を失活させた。反応混合液に窒素下でトリエチルアミンを加えて中和し（緑→赤色に変化）、有機層を集め、真空乾燥した。得られた固体をグローブボックス（窒素下）でカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム／酢酸エチル＝15／1）を行い、 $R_f = 0.5$ の成分を単離した。収量 36 mg（82%）。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.93-8.86 (m, 8H,  $\beta\text{H}$ ), 8.08 (d,  $J = 8$  Hz, 6H, 2", 6"-H), 7.56 (d,  $J = 8$  Hz, 6H, 3", 5"-H), 7.45 (d,  $J = 3$  Hz, 1H, 6'-H), 7.21 (d,  $J = 8$ , 1H, 3'-H), 7.16 (d of d,  $J = 8, 3$  Hz, 4'-H), 4.68 (s, 2H, OH), 2.71 (s, 9H, 4'-CH<sub>3</sub>), -2.75 (s, 2H, NH).  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 422, 518, 553, 592, 650 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 649, 711 nm.

d. マグネシウムポルフィリン (3)

2,5-ジヒドロキシフェニル置換ポルフィリン **2** (22 mg, 0.032 mmol) を 3 ml のピリジンに溶解し、過塩素酸マグネシウム (100 mg, 0.45 mmol) を加えて窒素下、暗所で 6 時間還流した。溶媒を留去した後、残った固体を窒素を封入したグローブボックス内で、80 ml のエーテル（過塩素酸を除去したもの）に溶解し、30 ml の蒸留水、pH 3 の HCl 水溶液、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液でそれぞれ 3 回洗浄した。エーテルを留去後、得られた固体をグローブボックス（窒素下）でカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；クロロホルム／メタノール＝8／1）を行った。操作は全て窒素下で行ったが、 $R_f = 0.9$  に蛍光を発しない成分（キノンに酸化したもの）が現われ、 $R_f = 0.5$  に蛍光

を発する成分 (ヒドロキノン置換体) が現われたので  $R_f = 0.5$  の成分を単離した。収量 7 mg (30%)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 8 mM)  $\delta$  8.86–8.81(m, 4H,  $\beta\text{H}$ ), 8.68 (d,  $J = 4$  Hz, 2H,  $\beta''\text{H}$ ), 8.47 (d,  $J = 4$  Hz, 2H,  $\beta'\text{H}$ ), 8.07–7.92 (m, 6H, 2'', 6''-H), 7.56–7.40 (m, 6H, 3'', 5''-H), 6.70–6.50 (m, 2H, 4', 6'-H), 6.50–6.30 (m, 1H, 3'-H), 2.69 (s, 3H, 4'''-CH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 6H, 4''-CH<sub>3</sub>).  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 428, 565, 606 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 611, 662 nm.

## 参考文献

- 1) M. I. Bystrova, I. N. Mal'gosheva, A. A. Krasnovskii, *Mol. Biol.*, **13**, 440 (1979).
- 2) D. C. Brune, T. Nozawa, R. E. Blankenship, *Biochemistry*, **26**, 8644 (1987).
- 3) K. Uehara, J. M. Olson, *Photosynth. Res.*, **33**, 251 (1992).
- 4) H. Tamiaki, A. R. Holzwarth, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.*, **15**, 355 (1992).
- 5) T. Nozawa, K. Ohmoto, M. Suzuki, M. Morishita, M. T. Madigan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 231 (1993).
- 6) T. Nozawa, K. Ohtomo, M. Suzuki, H. Nakagawa, Y. Shikama, H. Konami, and Z.-Y. Wang, *Photosynth. Res.*, **41**, 211 (1994).
- 7) H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo, *Chem. Lett.*, 497 (1996).
- 8) ヒドロキノンを 4 つ置換したテトラキス (ヒドロキノニル) ポルフィリンについては既に報告されている: a) J. Dalton and L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 609 (1979). b) A. C. Chan, J. Dalton, and L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 707 (1982).
- 9) ヒドロキノンを 1 つ置換したポルフィリンは、キノンを 1 つ置換したポルフィリンを合成する際の前駆体であり、多く報告されているが、単離はされていなかった。例えば: J. L. Sessler, M. R. Johnson, S. E. Creager, J. C. Fettingner, and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9310 (1990).

- 10) 昨年ヒドロキノンをもつ置換したポルフィリンが単離され、ヒドロキノン-キノンを介した分子認識が報告された: Francis D'Souza, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 923 (1996).
- 11) J. H. Fuhrhop and D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4174 (1969).



# 第7章 フェノラート型アニオンと金属カチオンとの静電相互作用に基づく自己組織化（より強力な組織化を目指して）

## 7.1 はじめに

フェノールを導入したポルフィリンの Fe(III)Cl 錯体を塩基で処理すると、フェノールの水酸基のプロトンが解離したフェノラートアニオンと Fe カチオンとの静電相互作用に基づいた 2 量体を形成することは、Goff ら<sup>1)</sup>によって報告されている (図 7-1a)。

ここでは、前章で述べたヒドロキノンを導入したポルフィリンのフェノール性水酸基を解離させたフェノラート型アニオンと金属カチオンとの静電相互作用に基づくより強力な組織化を試みる。

図 7-1b にその概念を示した。ヒドロキノンは、両側にのびた 2 つのフェノール性水酸基を有するので中心金属に 3 価の金属 M (Fe<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> 等, 1+過剰) を用いたものはフェノラートと 2 量体 (またはさらに配位した多量体) を、4 価の金属 M' (Ge<sup>4+</sup> 等, 2+過剰) を用いたものは多量体を組織化することが期待される。さらに酸-塩基による組織化の制御が期待される。

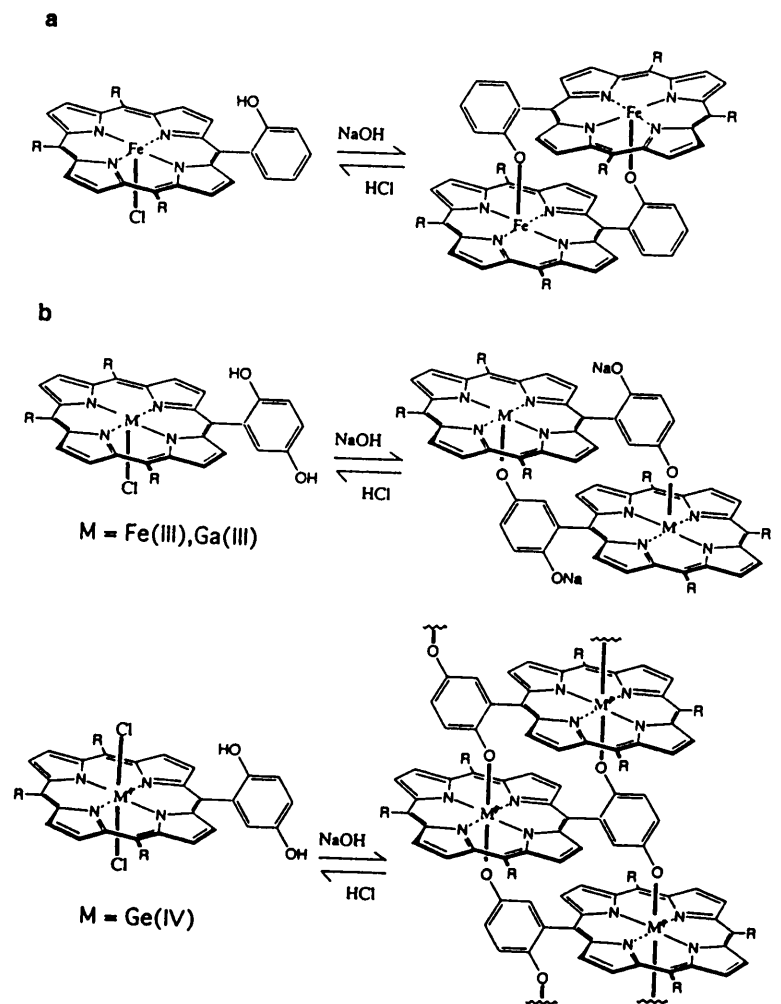


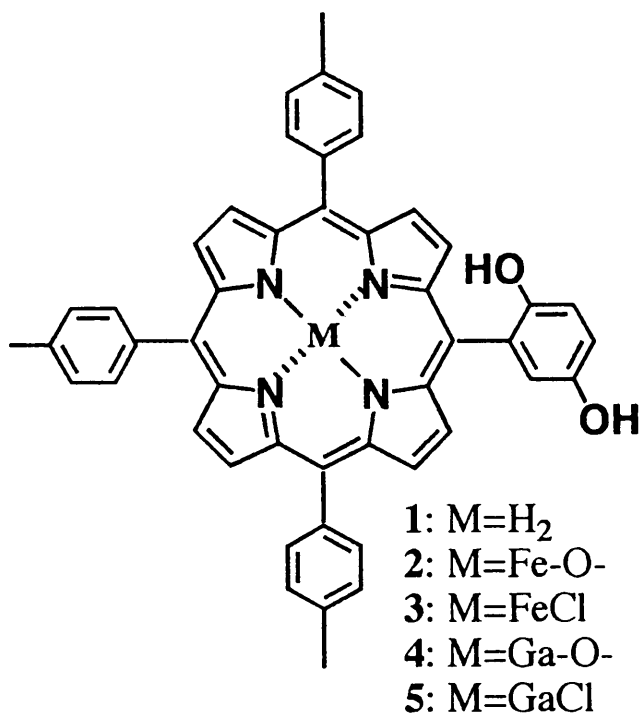
図 7-1

フェノラート型アニオンと金属カチオンの静電相互作用による自己組織化と酸-塩基による組織化の制御

ここでは、3 価の金属 ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) を用いた組織化について吸収、蛍光、NMR スペクトルにより検討した。

## 7.2 Fe, Ga 錯体の調製と精製

Fe(III)錯体 **2** は、ポルフィリン **1** を酢酸に溶かし、無水  $\text{FeCl}_3$ 、酢酸ナトリウムを加えて窒素下で 2 時間還流して得た<sup>2)</sup>。精製は、溶媒を留去後、窒素を満たしたグローブボックス内でカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム/メタノール=8/1）を用いて、 $R_f=0.5$  の成分を単離した（収率  $Y=77\%$ ）。



Ga(III)錯体 **4** は、ポルフィリン **1** をクロロホルムに溶かし、あらかじめエタノールに溶かしておいた  $\text{GaCl}_3$  を加え、さらに炭酸ナトリウムを加えて中和し、この溶液を窒素下で 12 時間還流して得た<sup>3)</sup>。精製は、溶媒を留去後、窒素を満たしたグローブボックス内でカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：クロロホルム/メタノール=6/1）を用いて、 $R_f=0.5$  の成分を単離した（収率  $Y=15\%$ ）。

## 7.3 Fe 錯体の組織化と酸-塩基による組織化の制御

### a. 吸収スペクトル

Fe 錯体 **2** を精製後、クロロホルム中で吸収スペクトルを測定すると、図 7-2a のようなスペクトルを与えた。また、これを 1N-HCl 水溶液で処理すると 386nm にショルダーピークを持った図 7-2b に示したスペクトルに変化し、1N-NaOH 水溶液で処理すると再び図 7-2a に示したスペクトルに変化することが分かった。

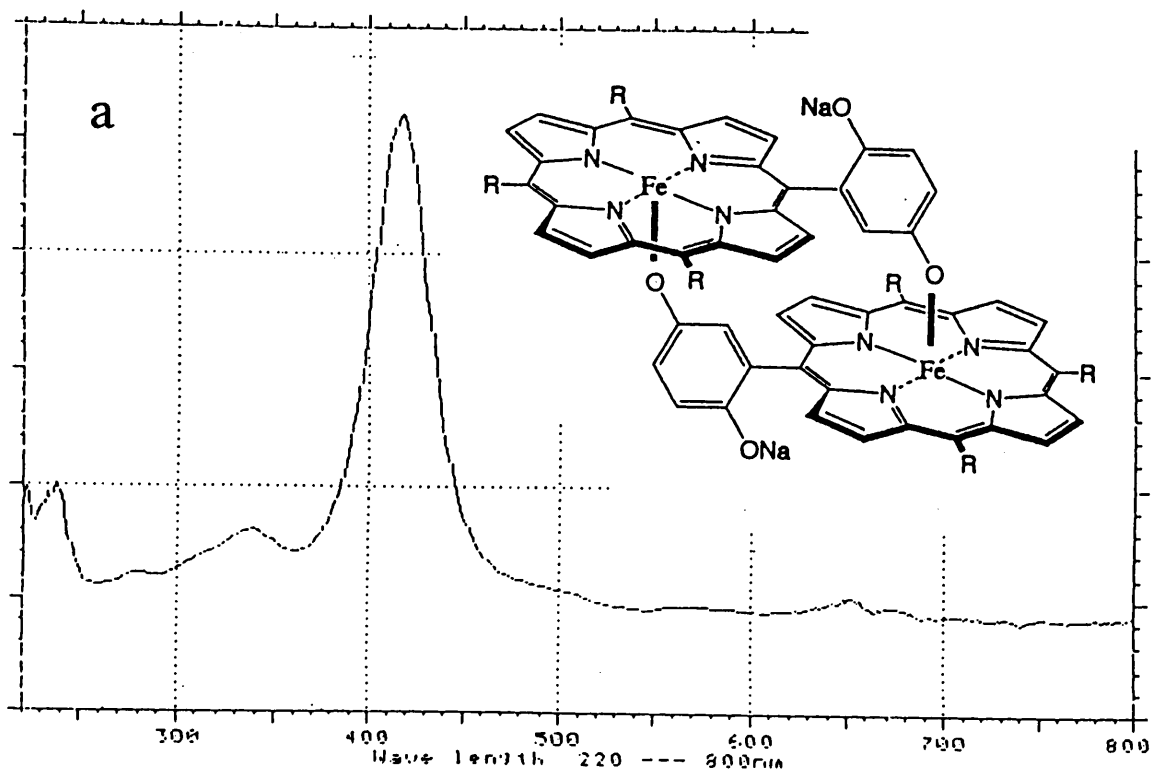
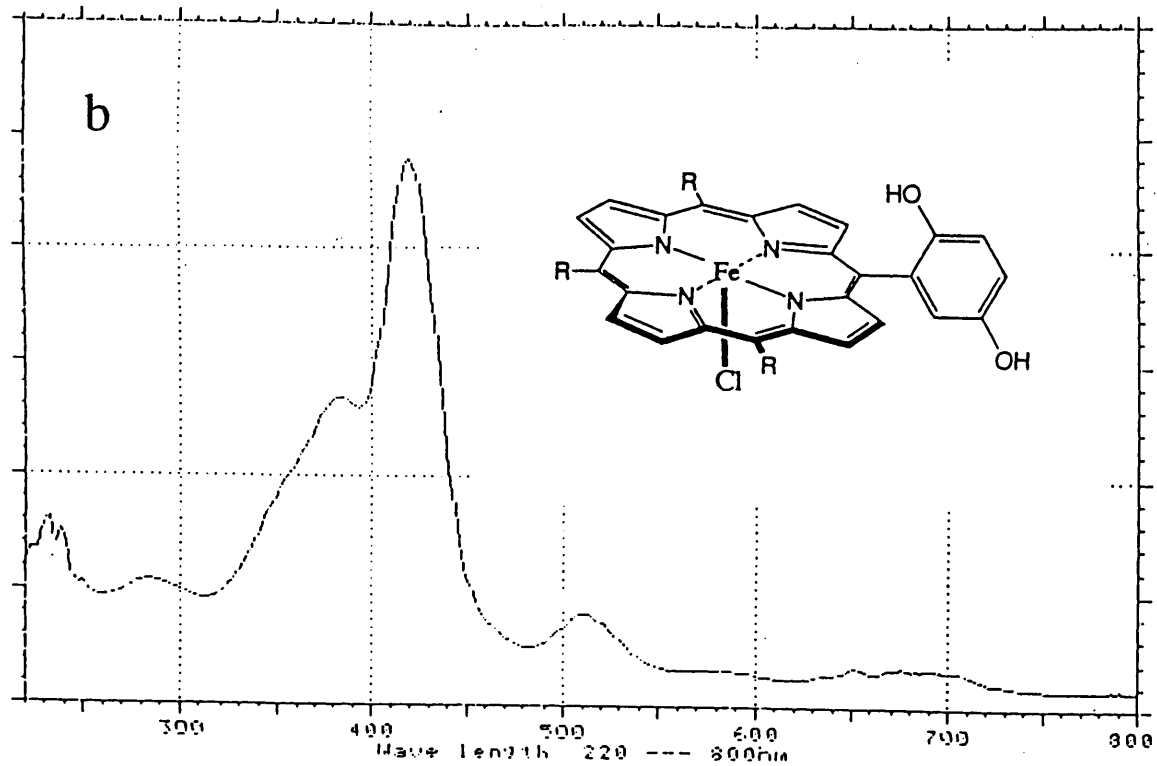


図7-2 Fe 錯体 2(a)と Fe 錯体 3(b)の吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ 中)

このことより、Fe 錯体は、はじめ、酢酸ナトリウムの塩基によりフェノラートを介した組織体 2 を形成しており、HCl の酸で処理することにより、クロライド型の単量体 3 に変化したものと考えられる。

また、これらのスペクトルを Goff らによって報告されたフェノールを導入したポルフィリンのスペクトル (図 7-3) <sup>1)</sup> と比較すると良く似た変化が見られ、この結果を支持していた。

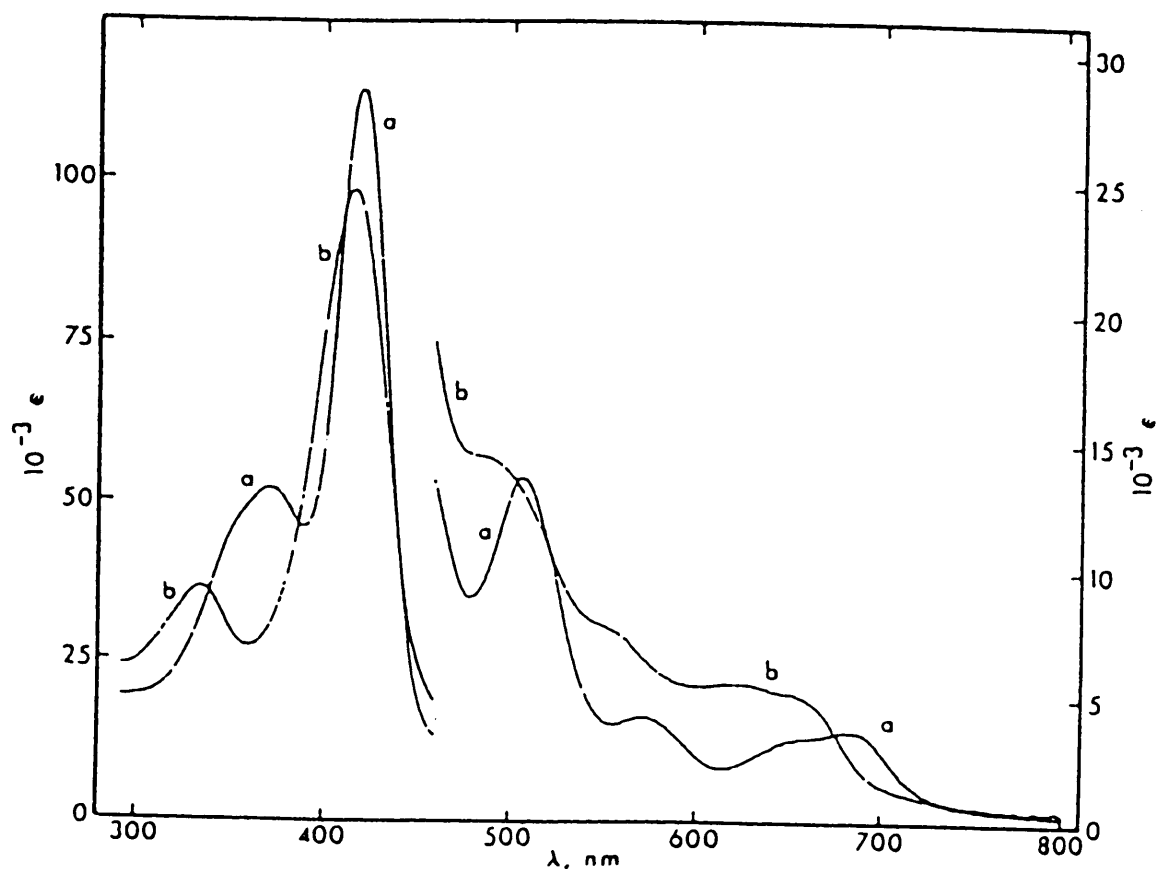
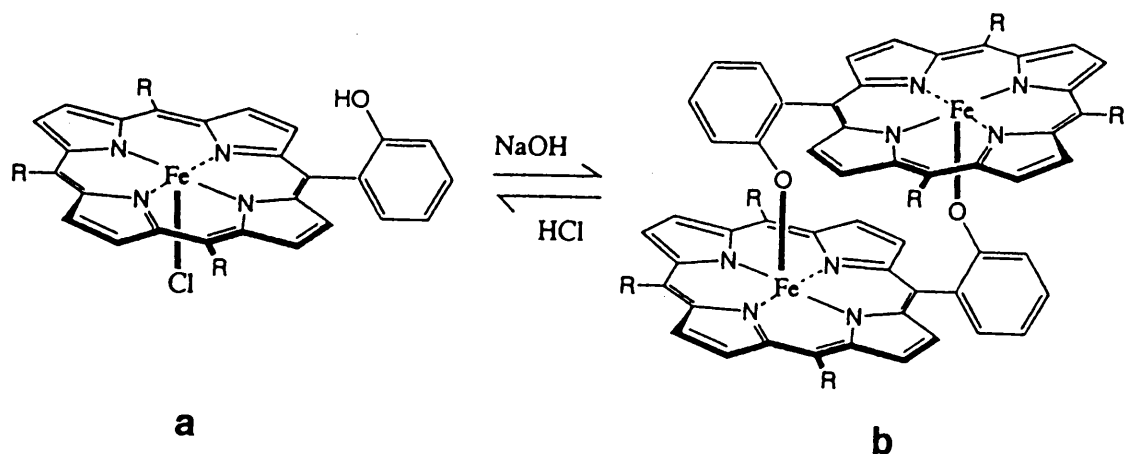


図 7-3 フェノール置換ポルフィリンの酸-塩基による組織化の制御とその吸収スペクトル (文献 1) より引用.)

## b. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

Fe 錯体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは常磁性の  $\text{Fe}^{3+}$  の影響を受け、大きくシフトしたブロードなピークを与えた。このスペクトルをフェノールを導入したポルフィリンのスペクトルと比較して図 7-4 に示した。

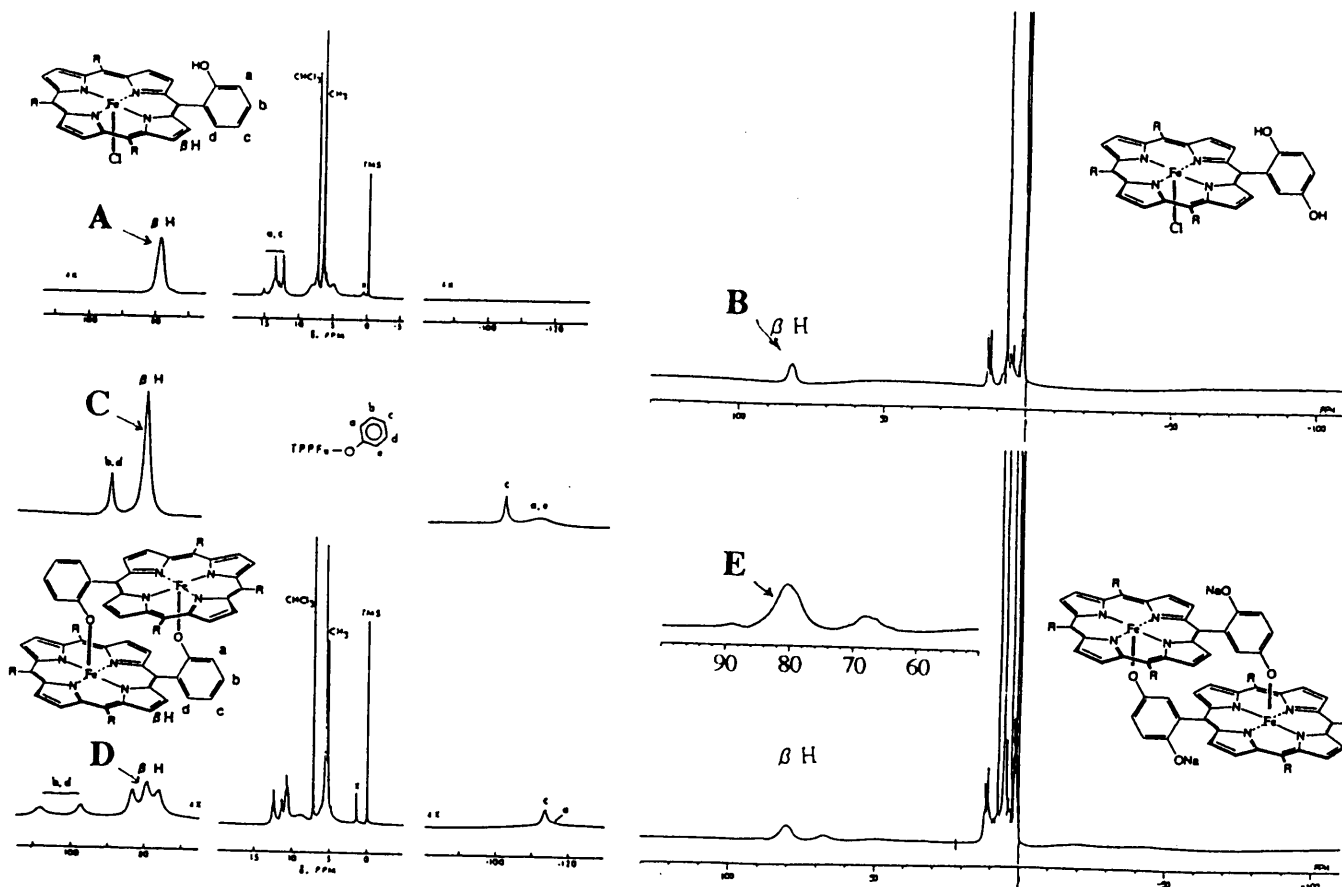


図 7-4 ポルフィリン Fe 錯体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

フェノールを導入したポルフィリンの  $\text{Fe(III)Cl}$  錯体のピロールの  $\beta$  プロトンのピークは、高スピン ( $S = 5/2$ ) 錯体に特徴的な 80ppm 付近に大きく低磁場シフトしたものの(A)が得られるが、今回合成したヒドロキノンを導入したポルフィリンの  $\text{Fe(III)}$  錯体を 1N-HCl で処理した **3** も 80ppm 付近に同様なピーク(B)が得られ、クロライド型の錯体であると考えられる。一方、ポルフィリン  $\text{Fe(III)OPh}$  錯体も 80ppm 付近に同様なピーク(C)が得られるが、フェノールを導入したポルフィリンの 2 量体は、80ppm 付近のピークが 3 つに分裂(D)しており、今回合成したヒドロキノンを導入したポルフィリンの  $\text{Fe(III)}$  錯体 **2** も同様に 80ppm 付近のピークが 3 つに分裂(E)することから、フェノラートを介した 2 量体 (もしくは多量体) への組織化が示唆される。

しかし、常磁性の  $\text{Fe}^{3+}$  を用いると  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの帰属が困難であった。そこで、次に反磁性の  $\text{Ga}^{3+}$  を用いることでその組織体の構造について検討した。

## 7.4 Ga 錯体の組織化と酸-塩基による組織化の制御

### a. 吸収・蛍光スペクトル

フェノラートを介して組織化させた Ga 錯体 **4** の吸収スペクトルを 10%-HCl 水溶液で処理したクロライド型単量体 **5** を重ねて図 7-5 に示した。**4** は、単量体 **5** と比較すると波長は、大きな変化が見られなかったが、Soret 帯 (424nm) がブロードであることから、組織化による分子間相互作用が示唆される。また、蛍光スペクトルも大きな波長の変化はみられなかったが、**4** 及び **5** の Soret 帯の吸収強度を 0.72 に揃えて励起したところ、**4** は、単量体 **5** にくらべて蛍光強度が半分以下に減少する (図 7-6) ことが分かり、ポルフィリンの組織化が示唆された。

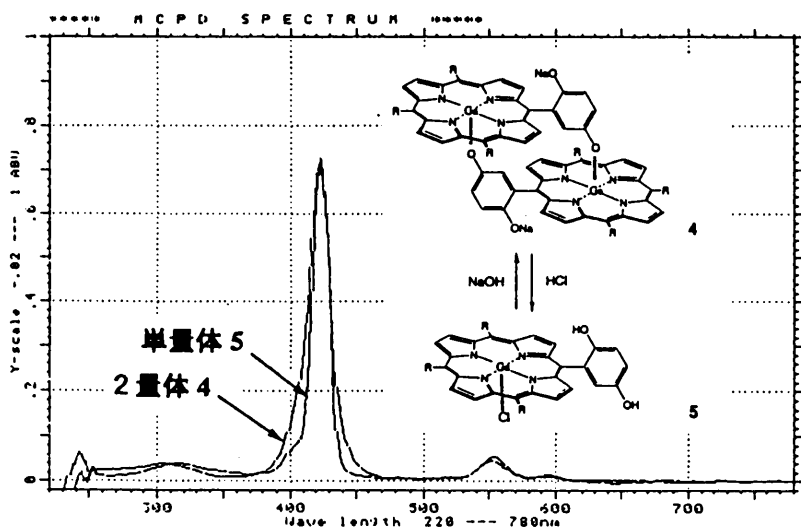


図 7-5 Ga 錯体 **4** (2 量体) の吸収スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ )

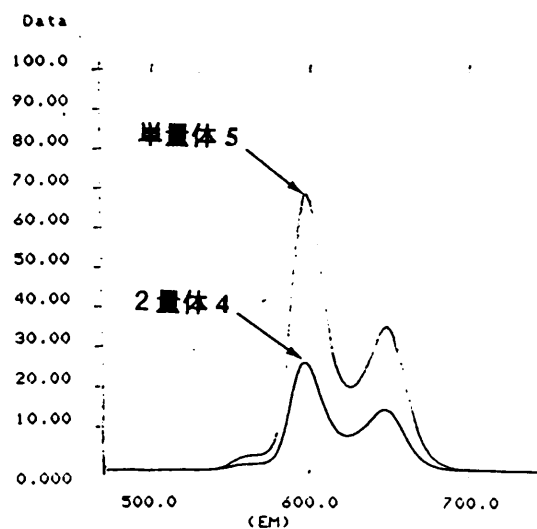


図 7-6 Ga 錯体 **4** (2 量体) の  
蛍光スペクトル ( $\text{CHCl}_3$ )

## b. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

反磁性の  $\text{Ga}^{3+}$  を用いることで  $\text{Fe}^{3+}$  に見られた常磁性シフトの影響を受けない  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルが得られた。Ga 錯体 4 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを図 7-7 に示した。

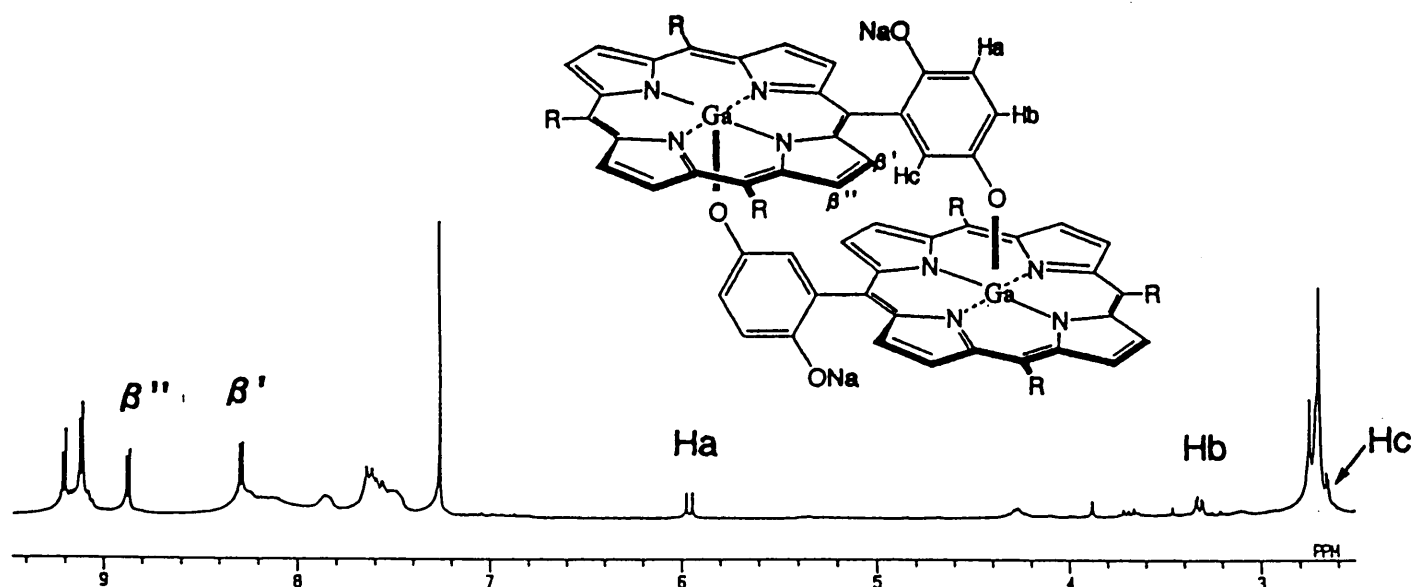


図 7-7 Ga 錯体 4 (2 量体) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

ヒドロキノンの芳香環のプロトン Ha と Hb がオルトカップリング ( $J = 8.6 \text{ Hz}$ ) して  $\delta$  5.99 と 3.35ppm に、Hb と Hc がメタカップリング ( $J = 3.0 \text{ Hz}$ ) して  $\delta$  3.35 と 2.68ppm に顕著に高磁場シフトしたピークが得られた。また、ポルフィリン環のピロールの  $\beta$  プロトン  $\text{H } \beta'$  及び  $\text{H } \beta''$  も高磁場シフトしたピークが得られた。さらに、これらのピークの相関を図 7-8 の COSY スペクトルにより明らかにした。

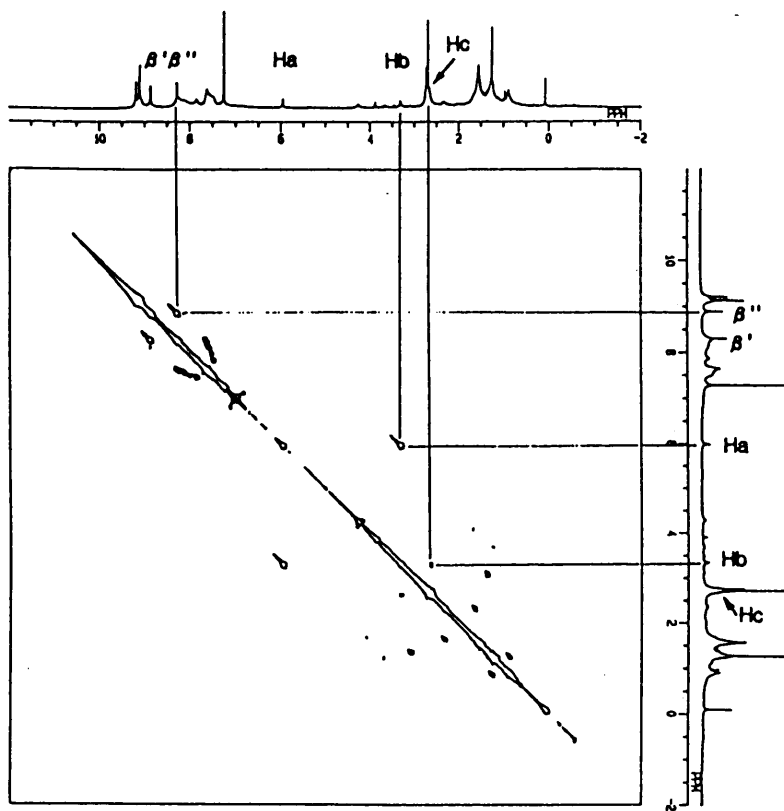


図 7-8 Ga 錯体 4 (2 量体) の  
COSY スペクトル  
(270MHz, CDCl<sub>3</sub>)

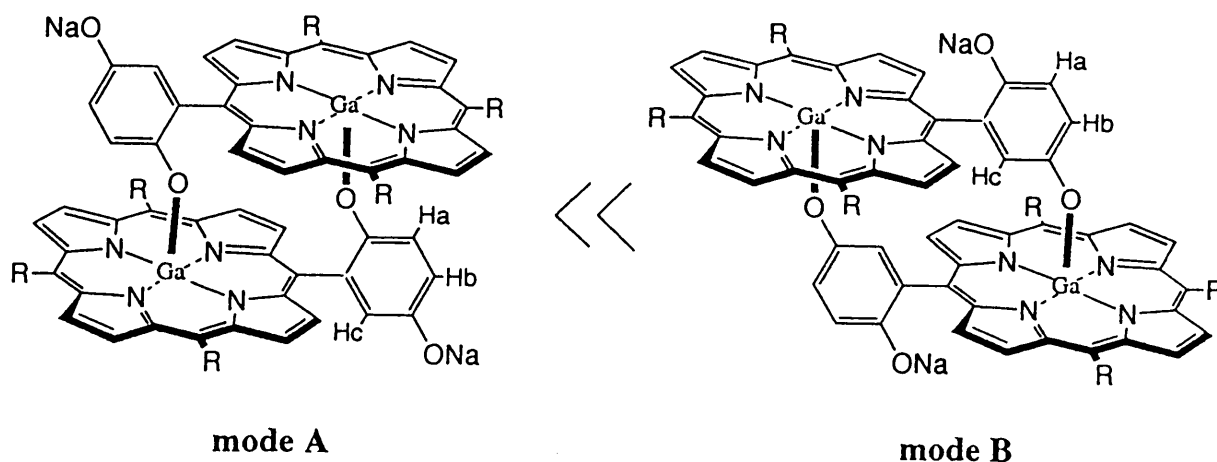


図 7-9 溶液中での 2 量体の安定構造 (mode B)

ヒドロキノンの芳香環のプロトンは、Hc, Hb, Ha の順に高磁場シフトすることから、フェノラートを介して組織化させた Ga 錯体 4 は、図 7-9 の mode B の 2 量体構造が溶液中で安定であると考えられる。また、オクタエチルポルフィリンの Ga(III)OPh 錯体と比較すると、フェノールの芳香環のプロトンは、2, 6 位は環電流の影響を強く受け、 $\delta$  1.9ppm に高磁場シフトし、3, 4, 5 位は、 $\delta$  5.6ppm にマルチプレットでピークが現われる<sup>4)</sup> ことから、Hc, Hb, Ha の顕著な高磁場シフトはフェノラートを介した mode B への組織化の結果であると考えられる。また、 $\beta$  プロトンのうち H  $\beta'$



と H  $\beta''$  に相関がみられ、H  $\beta'$ , H  $\beta''$  の順に高磁場シフトしていることから、ポルフィリンが中心をずらして向かい合った構造体であることも支持された。また、温度可変測定 (+40℃ ~ -40℃) を行ったが、ピーク的位置に大きな変化はなく、さらに濃度を 10 分の 1 (0.4mM) にして測定しても変化がないことから、静電相互作用により安定な 2 量体を形成しているものと考えられる。

次に 10%-HCl 水溶液で処理した Ga 錯体 **5** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルと COSY スペクトルを図 7-10 と図 7-11 に示した。

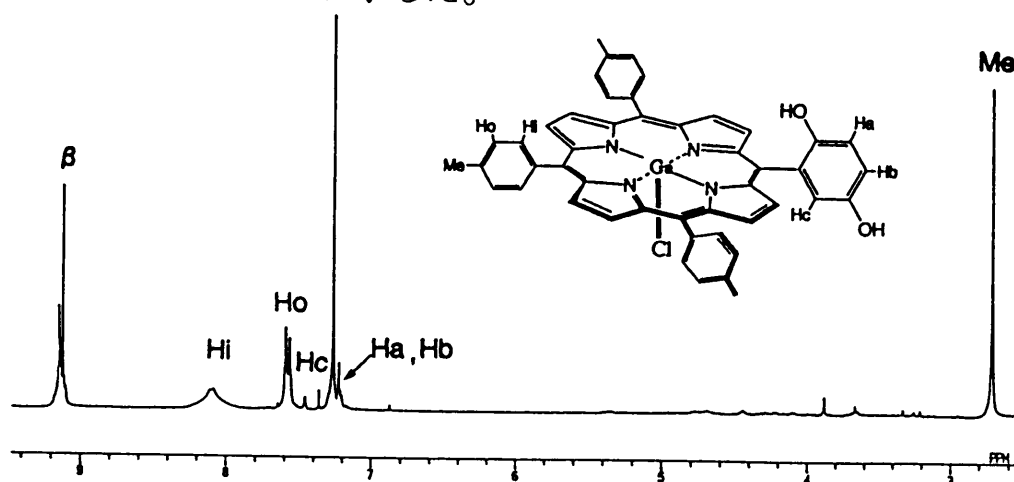


図 7-10 Ga 錯体 **5** (単量体) の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

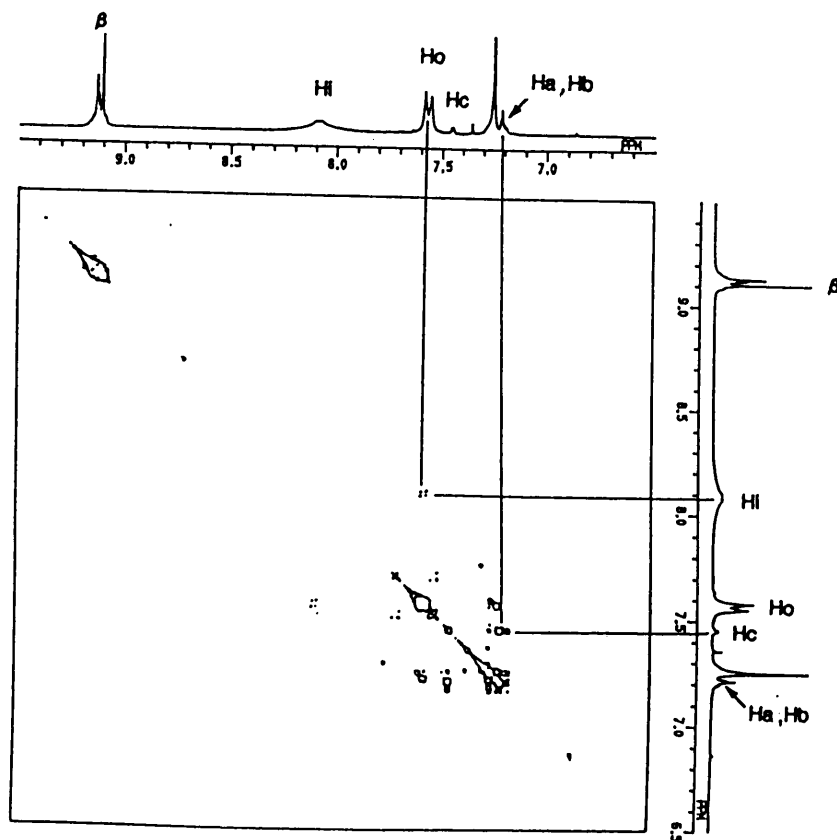


図 7-11 Ga 錯体 **5** (単量体) の COSY スペクトル (270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

フリーベースポルフィリンと同様な単量体のピークと相関が得られたことから酸により、クロライド型の単量体に変化したものと考えられる。

## 7.5 まとめ

ヒドロキノンを導入したポルフィリンの Fe(III)錯体を調製し、吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの変化より、塩基で処理したものはフェノレート型アニオンと Fe カチオンによる組織化が起こり、酸で処理したものは、組織化が切れた単量体であることを示唆し、静電相互作用によるポルフィリンの組織化及び、酸-塩基によるその制御を示した。また、反磁性の Ga(III)錯体を調製することで、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルより、塩基で処理したものはヒドロキノンのフェノレート型アニオンと Ga カチオンによる静電相互作用によりポルフィリンが中心をずらして向かい合った 2 量体に組織化されていることを明らかにした。

## 7.7 実験項

### a. 一般操作

一般操作は、第 6 章, 7 節, a 項と同様に行った。

b. 5-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)-10,15,20-(4"-メチルフェニル)-ポルフィン(1)  
フリーベース **1** の合成法は、第 6 章, 7 節, b, c 項に記した。

### c. 鉄ポルフィリン (**2**; フェノレート型)

2,5-ジヒドロキシフェニル置換ポルフィリン **1** (6 mg, 0.0087mmol) を 4 ml の酢酸に溶解し、無水 FeCl<sub>3</sub> (4.7 mg, 0.029 mmol)、酢酸ナトリウム (4.7mg, 0.057mmol) を加えて窒素下、暗所で 2 時間還流した。溶媒を留去した後、窒素を封入したグローブボックス内で、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒; クロロホルム/メタノール = 8/1) を行い、R<sub>f</sub> = 0.5 の成分を単離した。収量 5 mg (77%)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ

89, 81, 68 ppm ( $\beta$  H),  $\delta$  13 - 0 ppm (m, その他のプロトン)  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 386, 420, 512 nm.

d. 鉄ポルフィリン (**3**; クロライド型)

フェノラート型の鉄ポルフィリン **2** をクロロホルムに溶解し、1N-HCl 水溶液で振ること得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  82 ppm ( $\beta$  H),  $\delta$  13 - 0 ppm (m, その他のプロトン)  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 339, 418 nm.

e. ガリウムポルフィリン (**4**; フェノラート型)

2,5-ジヒドロキシフェニル置換ポルフィリン **1** (20 mg, 0.029mmol) を 30 ml のクロロホルムに溶解し、GaCl<sub>3</sub> (510 mg, 2.9 mmol) を加え、さらに炭酸ナトリウムを加えて中和し、窒素下、暗所で 12 時間還流した。窒素を封入したグローブボックス内で、水洗し、クロロホルム層を集め、真空乾燥した。得られた固体を窒素を封入したグローブボックス内で、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒; クロロホルム/メタノール=6/1) を行い、R<sub>f</sub> = 0.67 の未反応成分 **1** を除去した後、R<sub>f</sub> = 0.5 のガリウム錯体成分を単離した。収量 3.5 mg (16%)。 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.24 (d, J = 5 Hz, 2H,  $\beta$ H), 9.15 (d, J = 5 Hz, 2H,  $\beta$ H), 8.90 (d, J = 5 Hz, 2H,  $\beta''$ H), 8.32 (d, J = 5 Hz, 2H,  $\beta'$ H), 8.30-7.85 (m, 6H, 2'', 6''-H), 7.65-7.50 (m, 6H, 3'', 5''-H), 5.99 (d, J = 9 Hz, 1H, 3'-H), 3.35 (d, J = 9 Hz, 1H, 4'-H), 2.78 (s, 3H, 4'''-CH<sub>3</sub>), 2.73 (s, 6H, 4''-CH<sub>3</sub>), 2.68 (d, J = 9 Hz, 1H, 6'-H).  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 424, 554, 594 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 598, 648 nm.

f. ガリウムポルフィリン (**5**; クロライド型)

フェノラート型のガリウムポルフィリン **4** をベンゼンに溶解し、10%-HCl 水溶液で振ること得た。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.14-9.12 (m, 8H,  $\beta$ H), 8.10 (d, J = 8 Hz, 6H, 2'', 6''-H), 7.58 (d, J = 8 Hz, 6H, 3'', 5''-H), 7.46 (d, J = 3 Hz, 1H, 6'-H), 7.24 (d, J = 8 Hz, 1H, 3'-H), 7.22 (d of d, J = 8, 3 Hz, 4'-H), 2.71 (s, 9H, 4'-CH<sub>3</sub>).  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 424, 552, 593 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 597, 648 nm.

## 参考文献

- 1) H. M. Goff, E. T. Shimomura, Y. J. Lee, and W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.*, **23**, 315 (1984).
- 2) 生越久靖他, ポルフィリンの化学, 共立出版 (1982).
- 3) J. Wojaczynski and L. Latos-Grazynski, *Inorg. Chem.*, **34**, 1054 (1995).
- 4) J. W. Buchler, L. Puppe, K. Rohbock and H. H. Schneehage, *Chem. Ber.* **106**, 2710 (1973).

## 第8章 オキシソ置換ポルフィリンの金属錯化による自己組織化 (より安定で強力な人工アンテナ錯体の構築を目指して)

### 8.1 はじめに

光合成細菌のアンテナ錯体 LH2 (B850) は、そのリング (車輪) 構造中にエネルギーを非局在化させることで効率のよいエネルギー移動を実現していると考えられている<sup>1)</sup>。そのメカニズムを模式的に図 8-1 に示した。

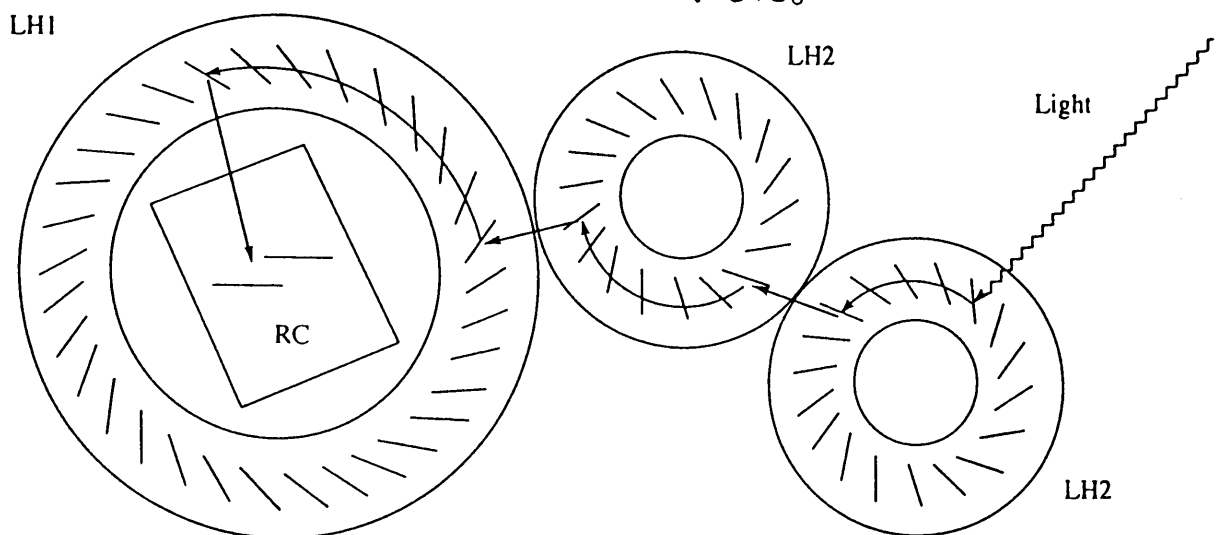


図 8-1<sup>1)</sup> 光合成細菌のアンテナ錯体におけるエネルギー移動の模式図

LH2 では、B800 から B850 に素早く励起エネルギー移動を起こし (0.7ps)、B850 内では、非常に速い速度 (200~300fs) で励起エネルギーがリング (車輪) 構造内をぐるぐる回り、エネルギーの非局在化を起こし、なかなか失活しない、エネルギー蓄積体として機能している。そして近くにある LH2 にエネルギーを渡し、最終的には、LH1 (LH2 より大きなリング構造を有する) を介して反応中心 (RC) にエネルギーが供給される。対称性の高いリング構造を取っているため B850 の全てのバクテリオクロロフィルは同じ励起エネルギーを持ち、等方的であるからどの方向にも効率よくエネルギー移動を起こすことが可能であると考えられている。光合成細菌の LH2 は、その機能が B800 と B850 に分業されているが、光合成植物のアンテナ錯体(LHC-II) は、クロロフィルを近すぎず、遠すぎず、適当な距離に配置することで効率よく光エネルギーを捕え、エネルギーをその中に非局在化していると考えられている<sup>2)</sup>。

これまで我々は、ポルフィリンの中心金属への配位を用いた比較的分子間相互作用の大きな人工アンテナ系の構築について検討してきたが、ここでは違ったアプローチとして外部金属への配位を用いてポルフィリンを適当な距離に固定化した人工アンテナ系の構築について検討する。そのため、配位子として強力な金属錯化が可能なオキシシン (8-ヒドロキシキノリン) をメソ位に1つ置換したポルフィリンを合成し、オキシシンの外部金属への配位による組織化について検討した。その概念を図8-2に示す。

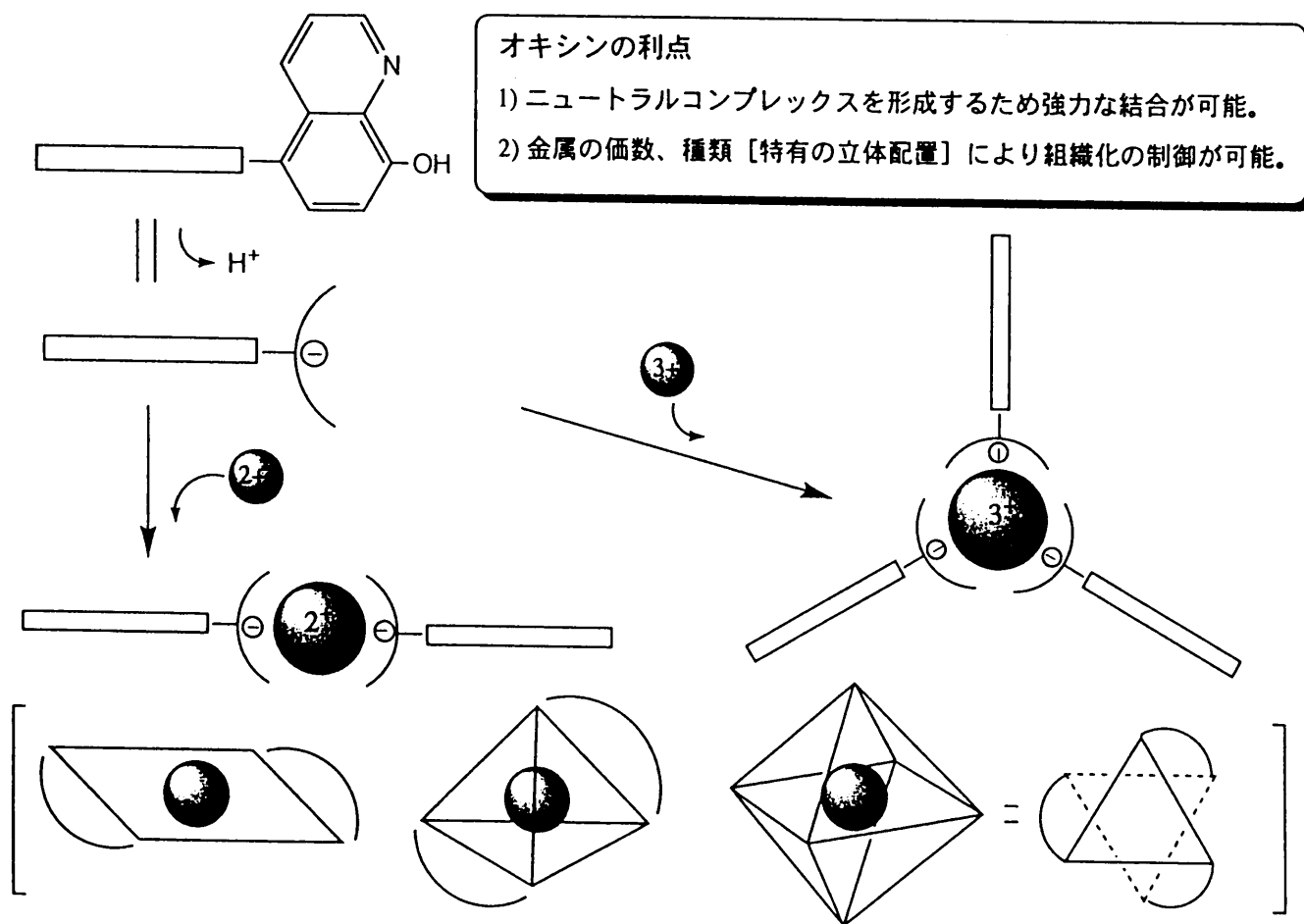


図8-2 オキシシンの金属への配位を用いた組織化の概念図

オキシシンを用いる利点としては、次の点が挙げられる。1) オキシシンは、プロトンを解離させることでオキシネートアニオンを与え、金属カチオンと電荷的に中性な錯体を形成するため、強力な組織化が期待される。2) 金属の価数が2価なら2量体を、3価なら3量体を与える等、金属の価数によりポルフィリンの組織化の数の制御が可能である。また、金属の種類を選択することで、その金属に特有な立体配置を取らせることが可能である。

ここでは、2 価の金属として  $Zn^{2+}$  を、3 価の金属として  $Ga^{3+}$  を用い、その金属錯体の溶液中での組織化 (図 8-3) について吸収、蛍光、 $^1H$ -NMR スペクトルにより検討した。また、Ga 錯体のポルフィリン 3 量体間のエネルギーの非局在化について検討し、人工アンテナ錯体としての可能性について検討した。

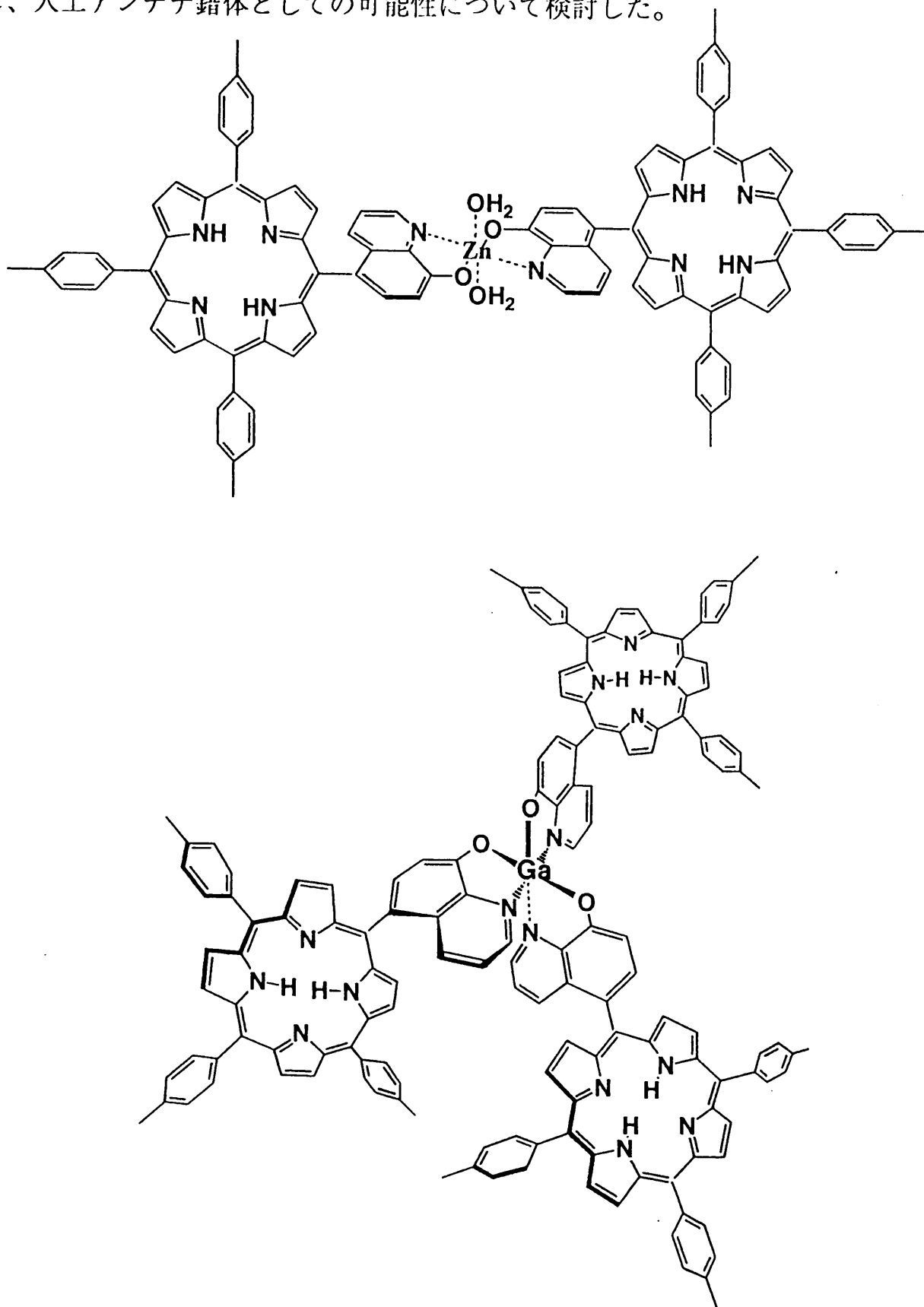


図 8-3 オキシニ置換ポルフィリンの金属錯化( $Zn^{2+}$ ,  $Ga^{3+}$ )による自己組織化

## 8.2 オキシソニン置換ポルフィリン<sup>3)-5)</sup>の合成

### a. 合成と精製

オキシソニンをメソ位に1つ置換したポルフィリンの合成 (図 8-4) は、ピロール、オキシソニン-5-アルデヒド<sup>6)</sup>、トルアルデヒドをそれぞれ 4:3:1 の比で加え、プロピオン酸中で 1.5 時間還流し、溶媒を留去後、クロロホルムに溶解し、DDQ を加えて幾つかのオキシソニンがメソ位に置換したポルフィリン混合物を得、無水酢酸でオキシソニン部を一旦アセチル化し、このポルフィリン混合物よりモノ置換体をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル, 展開溶媒; クロロホルム/酢酸エチル=15/1) で単離した ( $R_f=0.4$  の成分)。さらにこれを塩酸で加水分解して **1** を得た ( $Y=2\%$ )。

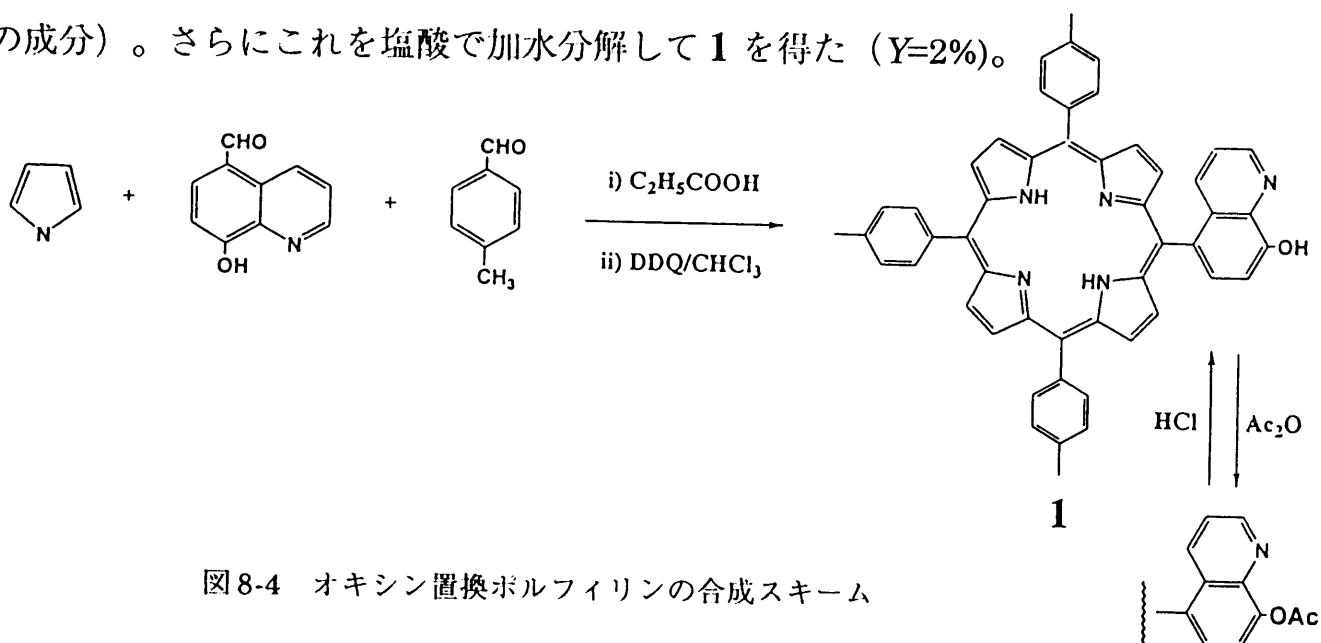


図 8-4 オキシソニン置換ポルフィリンの合成スキーム

### b. 吸収、蛍光スペクトル

ポルフィリン **1** の吸収、蛍光スペクトルをオキシソニンの無いテトラトリルポルフィリン (TTP) と比較して表 8-1 に示した。

表 8-1 ポルフィリン **1** と TTP の吸収・蛍光スペクトル(CHCl<sub>3</sub>)

	吸収(nm)	蛍光(nm)
<b>1</b>	423, 519, 555, 595, 653	652, 712
TTP	422, 520, 556, 593, 648	651, 711



ポルフィリンの吸収スペクトルに見られる特有な Soret 帯、Q-バンド、及び蛍光スペクトルの特徴から、ポルフィリンの生成を確認した。なお、TTP とほぼ同様な、吸収、蛍光スペクトルであった。

### c. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

フリーベース **1** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル、COSY スペクトルの結果を図 8-5 に示した。また、オキシンの部のオルトカップリングによる相関を COSY スペクトルの実線で示した。カップリングパターンと COSY スペクトルの相関より、それぞれのピークを帰属した。なお、低磁場側の  $\beta$  プロトン、高磁場側の環内 N-H より、ポルフィリン環の形成が確認され、プロトン積分比よりオキシシンが 1 つ導入されたポルフィリンが合成されたことを確認した。

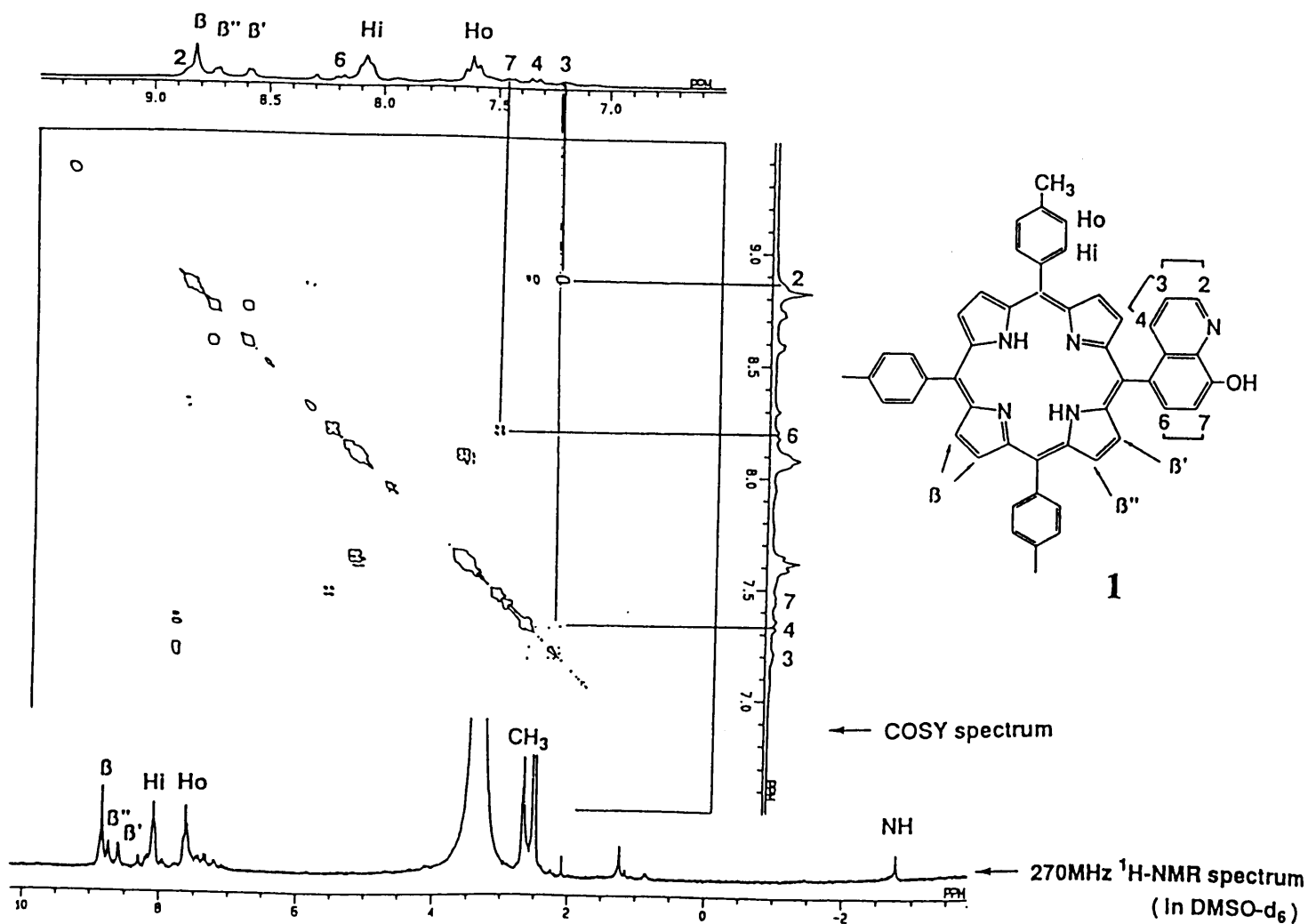


図 8-5 オキシシン置換ポルフィリン **1** の COSY スペクトル(270MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ )

### 8.3 Zn 錯体の 2 量体への自己組織化

#### a. Zn 錯体の調製

Zn 錯体 **2** は、塩酸を加えたエタノール溶液にポルフィリン **1** を溶かし、当量の硫酸亜鉛を加えて 2~3 分攪拌し、アンモニア水を加えて中和することで得た。また、ポルフィリン部にも Zn の入った **3** は、**1** をクロロホルムに溶解し、メタノールに溶解した大過剰の酢酸亜鉛を加え還流して得た (図 8-6)。

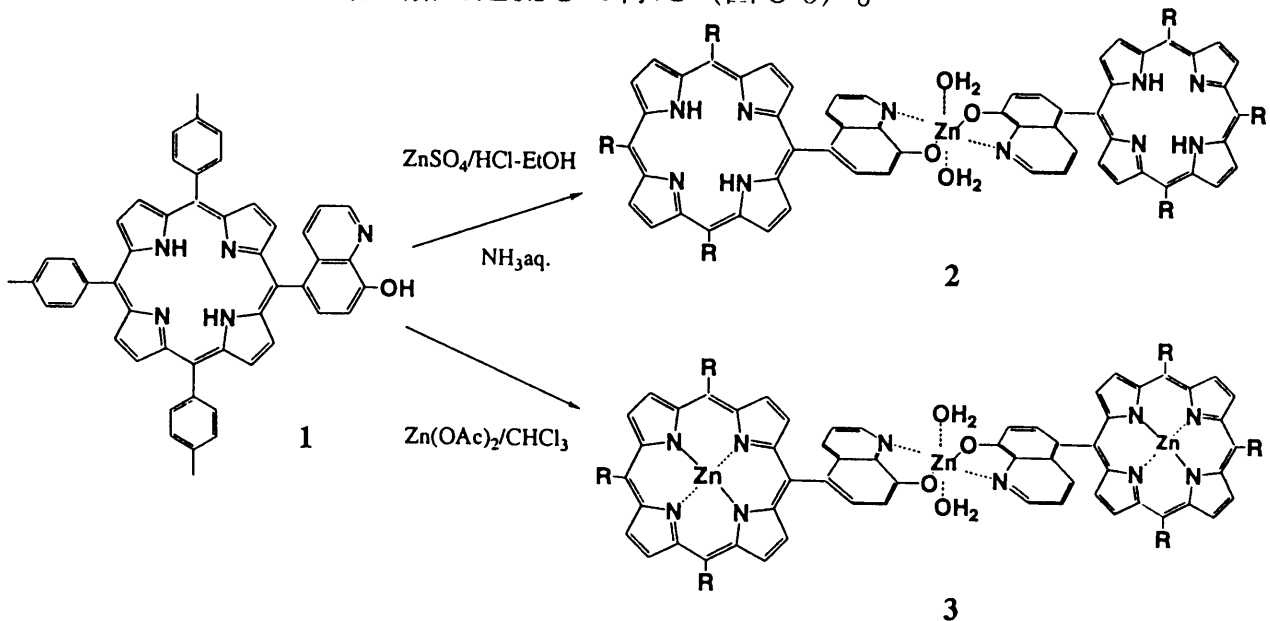


図 8-6 Zn 錯体 **2** 及び、**3** の調製 (R=p-tolyl)

#### b. 吸収、蛍光スペクトル

Zn 錯体 **2** の吸収、蛍光スペクトルを図 8-7a, b に示した。

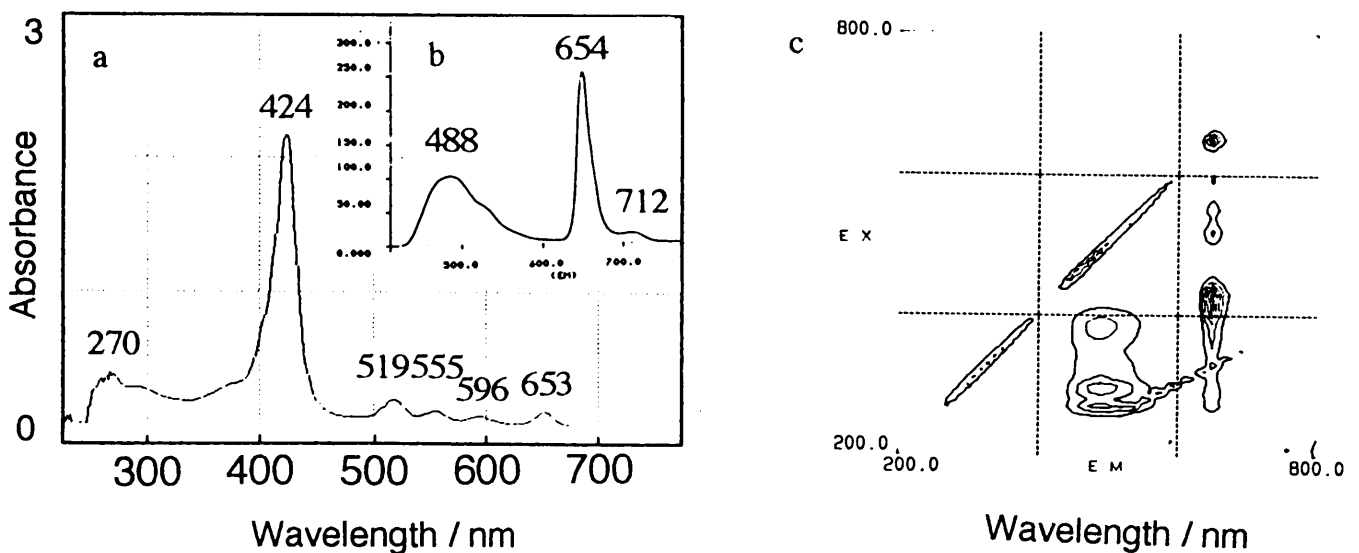


図 8-7 Zn 錯体 **2** の吸収スペクトル(a)、蛍光スペクトル(Ex.405nm)(b)、励起スペクトルと蛍光スペクトルの相関(c)(DMSO 中)

Soret 帯が若干長波長シフトしているが、フリーベース **1** とほぼ同様な吸収スペクトルを与えた。なお、オキシシン Zn 錯体の吸収はポルフィリンの吸収に埋ってしまいはっきりしなかった。蛍光スペクトルは、ポルフィリンに特徴的な蛍光 (654, 712 nm) を与えたが、488nm に新たな蛍光が見られた (ポルフィリンの無いオキシシン Zn 錯体の蛍光は 550 nm)。励起スペクトルと蛍光スペクトルの相関 (図 8-7c) を測定すると、488nm の蛍光はポルフィリンの無いオキシシン Zn 錯体の吸収スペクトル (269, 340, 405 nm の 3 つのピークを与える) に良く似た励起スペクトルに基づくものであることが分かり、短波長シフトしているが、**2** のオキシシン Zn 錯体部分由来のものであると考えられる。

ポルフィリン部にも Zn の入ったオキシシン Zn 錯体 **3** の吸収スペクトルをテトラトリルポルフィリンの Zn 錯体 (ZnTTP) と比較して図 8-8 に示した。

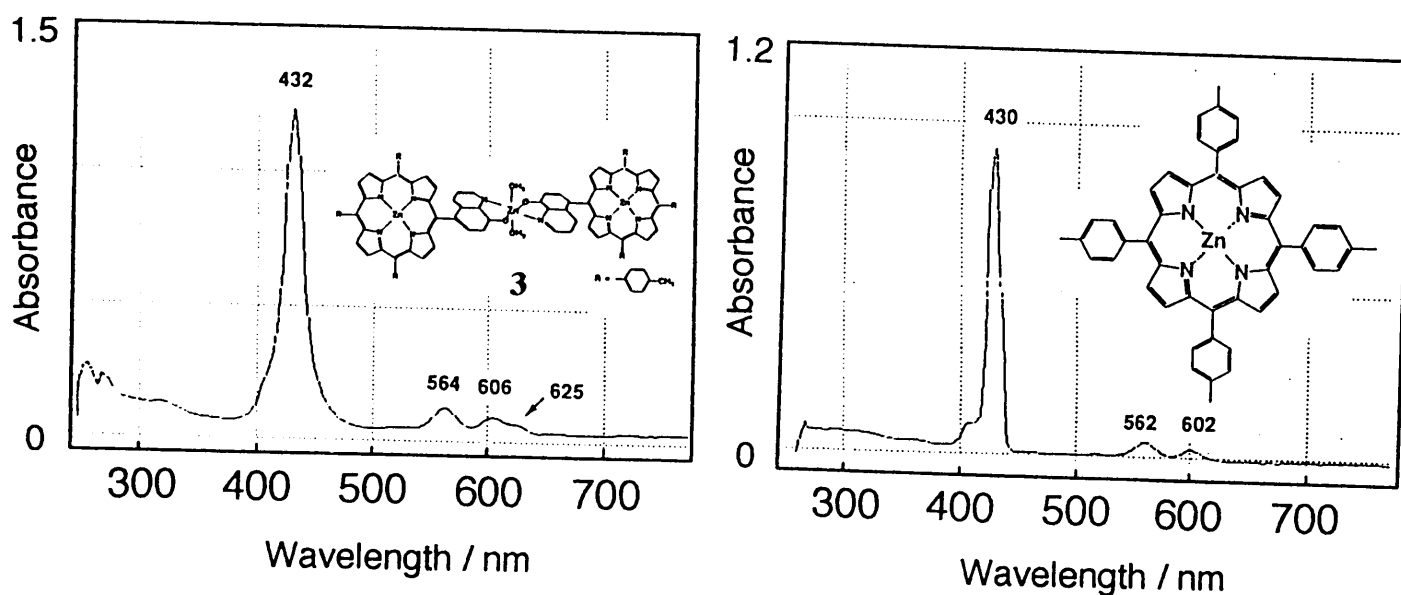


図 8-8 Zn 錯体 **3** と ZnTTP の吸収スペクトル(DMSO 中)

ZnTTP と比較すると **3** は Soret 帯がブロードで 625 nm に新たなピークが見られた。

Zn 錯体 **3** の吸収、蛍光スペクトルをポルフィリンの無いオキシシン Zn 錯体と同一濃度 ( $2.6 \times 10^{-5} \text{M}$ ) で比較して図 8-9 に示した。

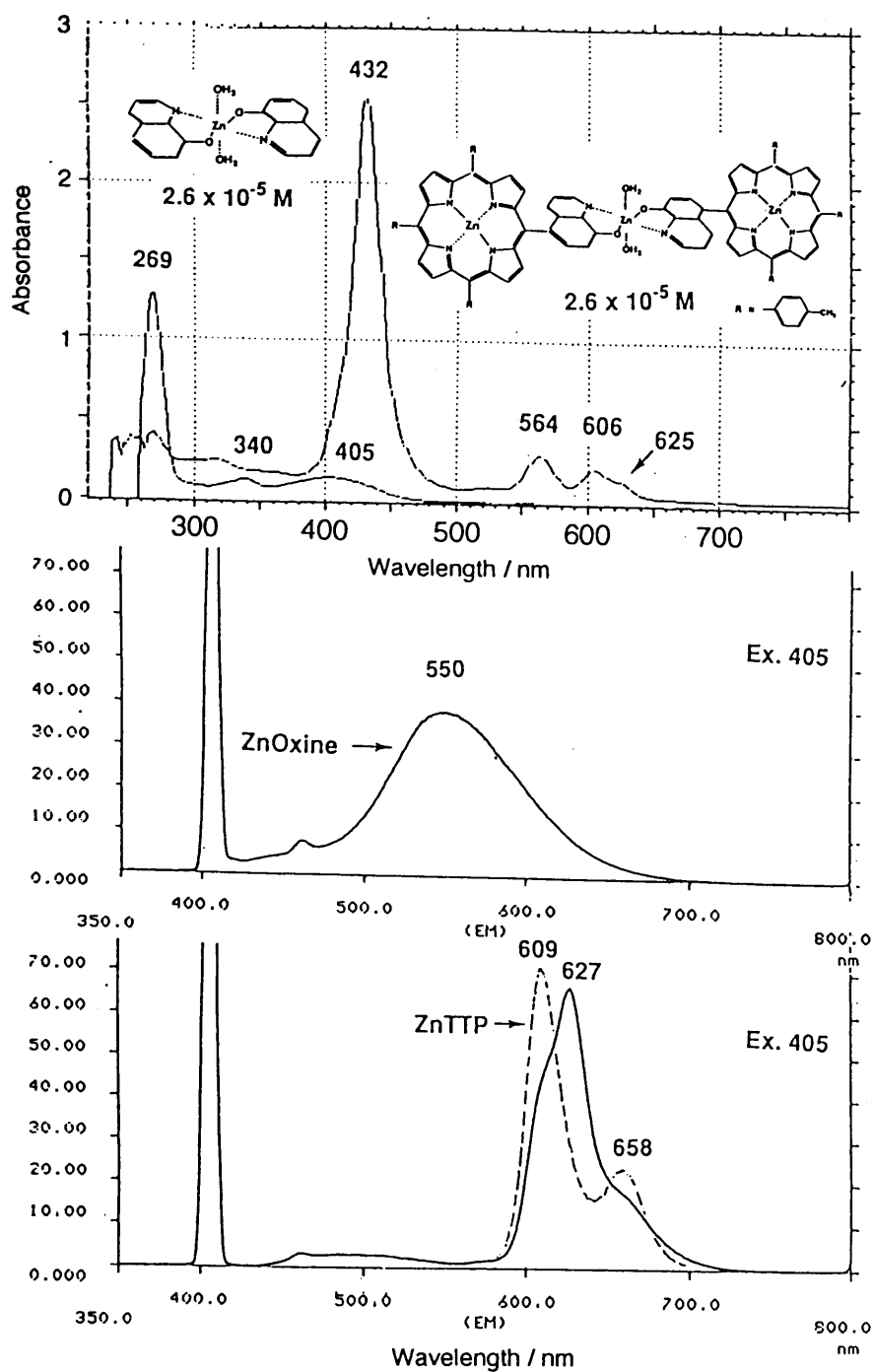


図 8-9  
Zn 錯体 **3** とオキシシン Zn 錯体の  
吸収・蛍光スペクトルの同一濃  
度での比較  
( $2.6 \times 10^{-5} \text{M}$ , DMSO 溶液)

オキシシン Zn 錯体は、269, 340, 405 nm に見られ、405 nm を励起した蛍光スペクトルをとると、550 nm にブロードな蛍光が観測されたが、Zn 錯体 **3** は、オキシシン Zn 錯体部分の蛍光がほとんど消光し、627 nm に新たな蛍光が見られた(なお、ZnTTP の蛍光は、609, 658 nm に見られる)。蛍光が消光し、長波長シフトしたピークが見られた理由は明確ではないが、ポルフィリンに導入された Zn の軌道を介した共鳴構造の広がり、もしくは、**3** 同士の分子間相互作用が起こっていることが考えられる。

### c. $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

Zn 錯体 **2** は、DMSO- $d_6$  に対する溶解度が低いため、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルのピークがはっきりしなかったが、ポルフィリン部にも Zn の入ったオキシシン Zn 錯体 **3** は、比較的溶解度が高くオキシシン部の金属錯化によるピークの変化、及び COSY スペクトルによるオルトカップリングによる相関が明らかになった。

ポルフィリンの無いオキシシンの金属錯化によるピークの変化と比較して図 8-10 に示した。

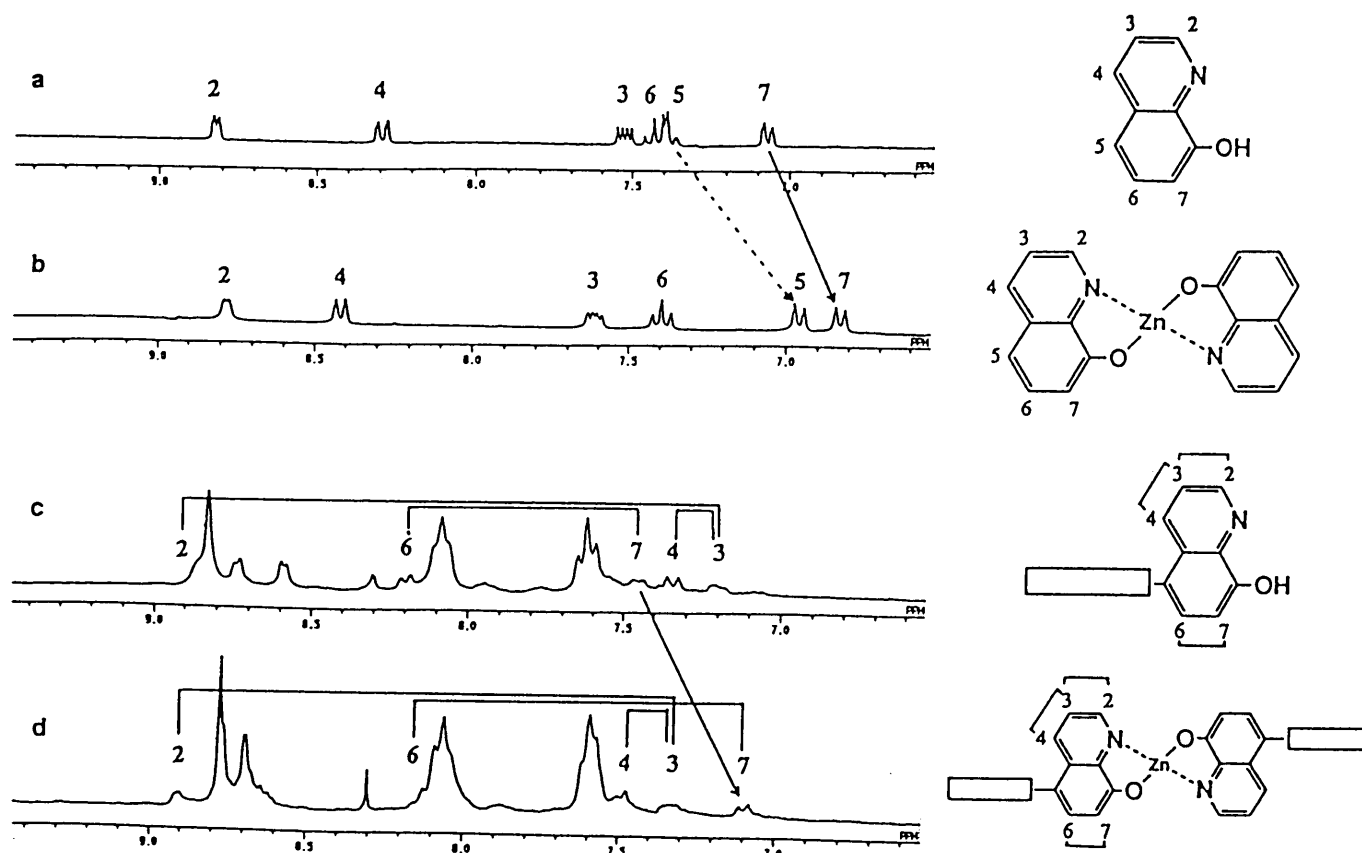


図 8-10 金属錯化による  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの変化(270MHz, DMSO- $d_6$ )

オキシシンのピークは、a のように帰属されるが、これが Zn 錯体になると b のようにオキシシンの 7 位と 5 位のプロトンのピークが高磁場シフトすることが分かる。ポルフィリンがオキシシンの 5 位に付いた Zn 錯体 **3** も金属錯化することで (c→d)、オキシシン部の 7 位のプロトンのピークが高磁場シフトすることから、Zn 錯体の形成が示された。(なお、ピークはややブロードぎみであったが、COSY スペクトルによる相関によりその帰属が明らかになった。図中にオルトカップリングによる相関を示し

た。) また、Zn オキシンは、水分子を上下に軸配位させたトランス構造 (図 8-11) <sup>8)</sup> を取ることが知られており、本錯体もこの構造を取っているものと考えられる。

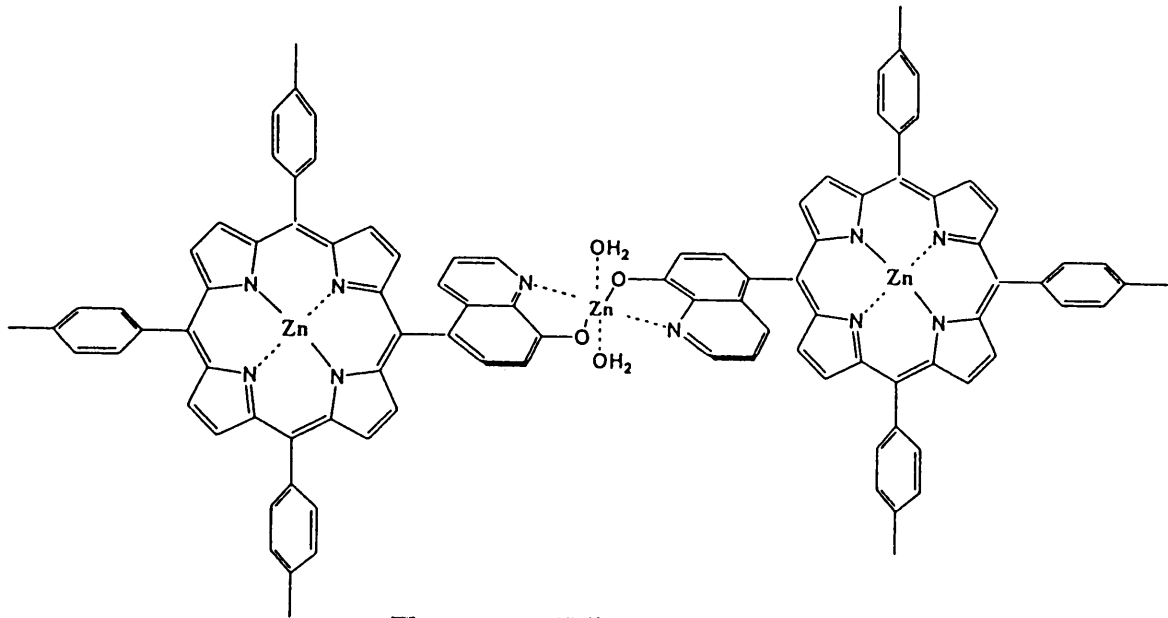


図 8-11 Zn 錯体 **3** の推定構造

#### 8.4 Ga 錯体の 3 量体への自己組織化

##### a. Ga 錯体の調製

Ga 錯体 **4** は、塩酸を加えたエタノール溶液にポルフィリン **1** を溶かし、当量の  $\text{GaCl}_3$  を加えて  $70^\circ\text{C}$  で 30 分攪拌し、アンモニア水を加えて中和することで得た。

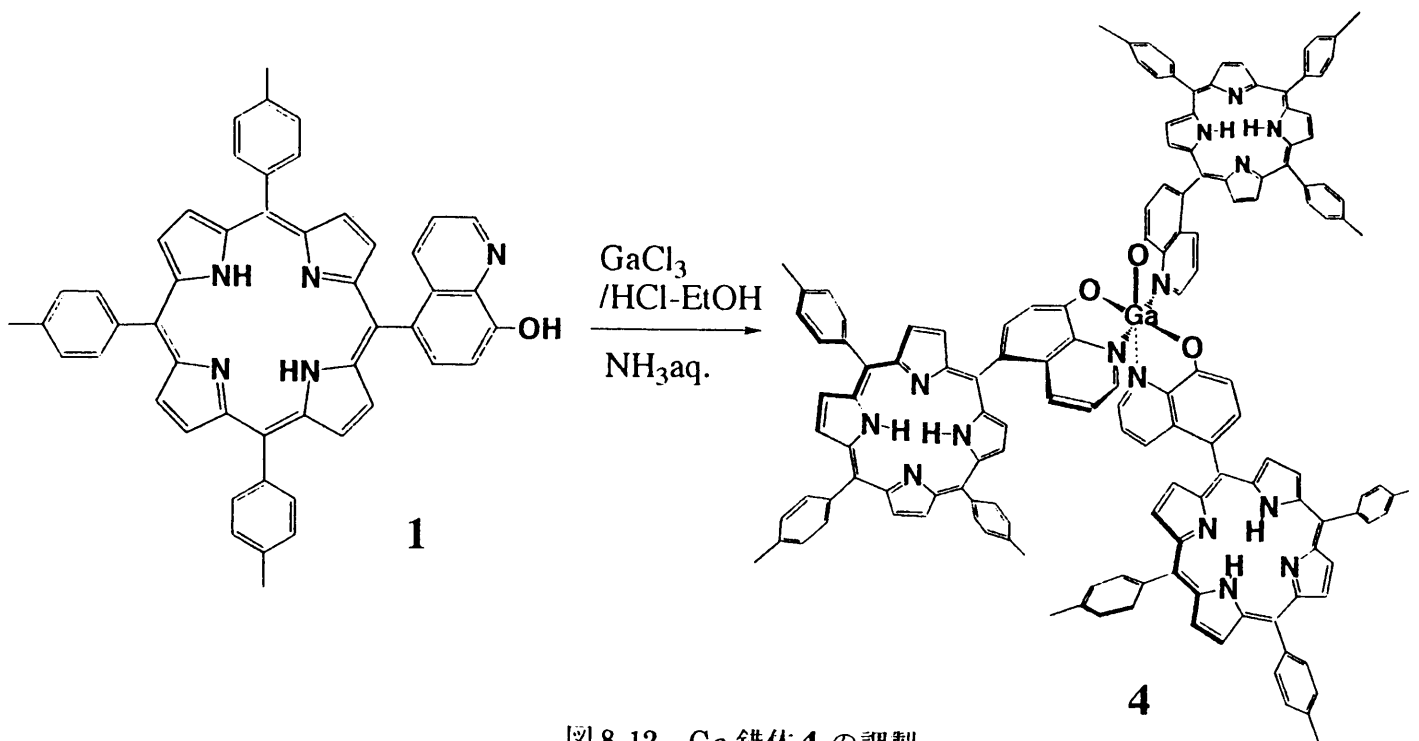


図 8-12 Ga 錯体 **4** の調製

b. 吸収、蛍光スペクトル

Ga 錯体 **4** の吸収、蛍光スペクトルをポルフィリンの無いオキシニ Ga 錯体と比較し

て図 8-13 に示した。

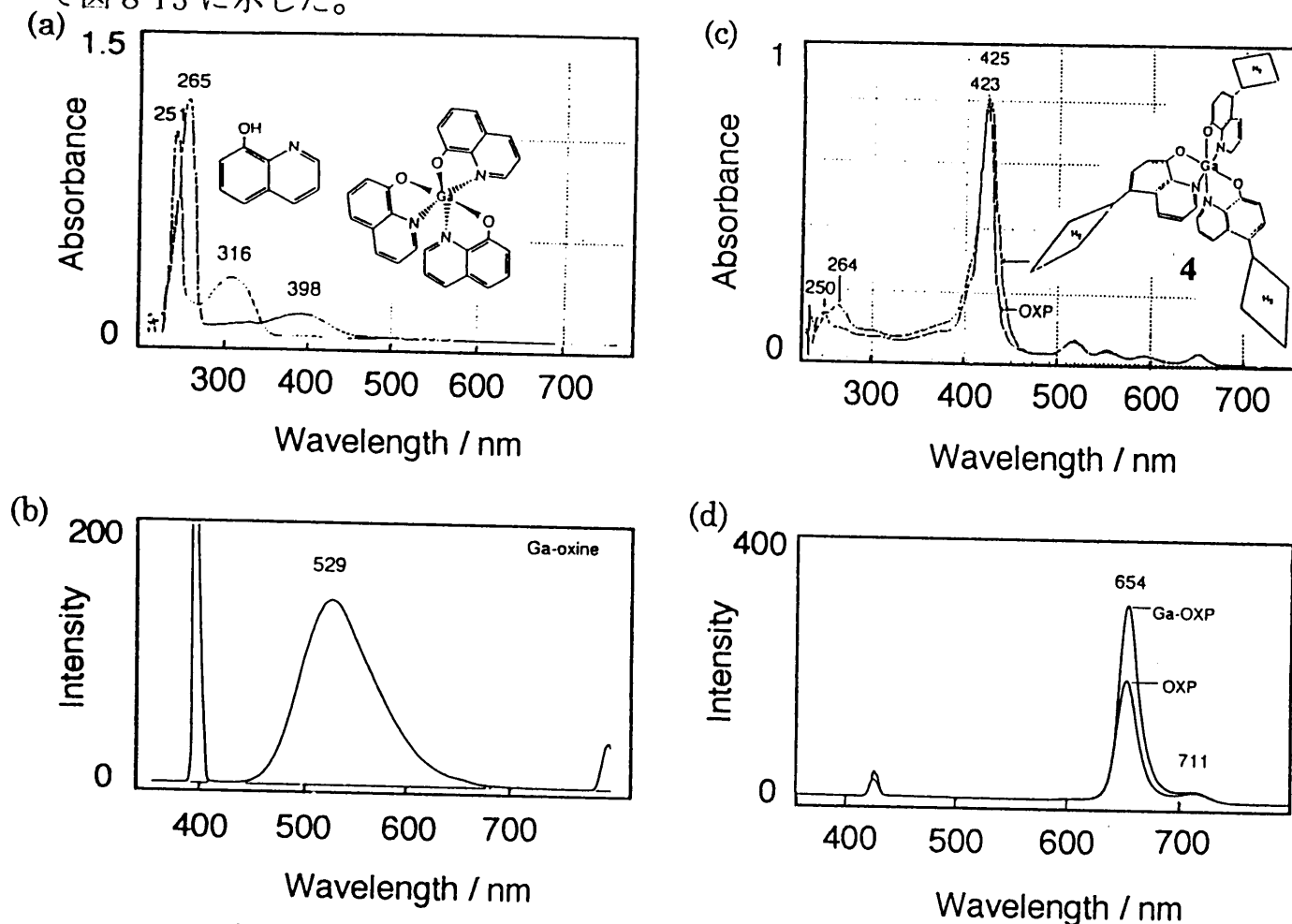


図 8-13 オキシニ Ga 錯体と Ga 錯体 **4** の吸収・蛍光スペクトル(CHCl<sub>3</sub>中)

オキシニ (251, 316 nm) が Ga 錯体になると吸収スペクトルは、長波長シフトしたブロードなピーク (265, 398 nm) を与え (a)、529 nm にブロードなピークをもつ蛍光が得られる (b) が、オキシニを置換したポルフィリン **1** が Ga 錯体 **4** になると、Soret 帯が若干ブロードになり、多少 (~2nm) 長波長シフトしたピークを与えた。オキシニ部の長波長成分の吸収の変化は、ポルフィリンの吸収に埋ってはっきりしなかったが、短波長成分のシフト (250→264 nm) が見られることより、Ga 錯体の形成が示唆される (c)。なお、蛍光スペクトルは、Ga オキシニ部の蛍光は、ほぼ完全に消光していた (d)。(オキシニ Ga 錯体の長波長成分の吸収波長 398nm で励起したが、オキシニ Ga 錯体の蛍光は観測されず、ポルフィリンにエネルギー移動しているものと考えられる。)

c.  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル

Ga 錯体 **4** の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルは、帰属が困難であったので、まずはじめにポリフィリンを結合していないオキシシンとその Ga 錯体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの測定 (図 8-14) を行った。オキシシン Ga 錯体は、複雑な分裂ピークを与えたが、後の COSY スペクトルと  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの温度変化測定より、図中の a, b, c の 3 つの環境に由来する 3 種類に分裂したピークであることが明らかになった。ピークが 3 種類に分裂することから、図 8-15 において facial (a', b', c' が等価) な構造ではなく meridional (a, b, c が非等価) な構造が溶液中で安定であると考えられる。

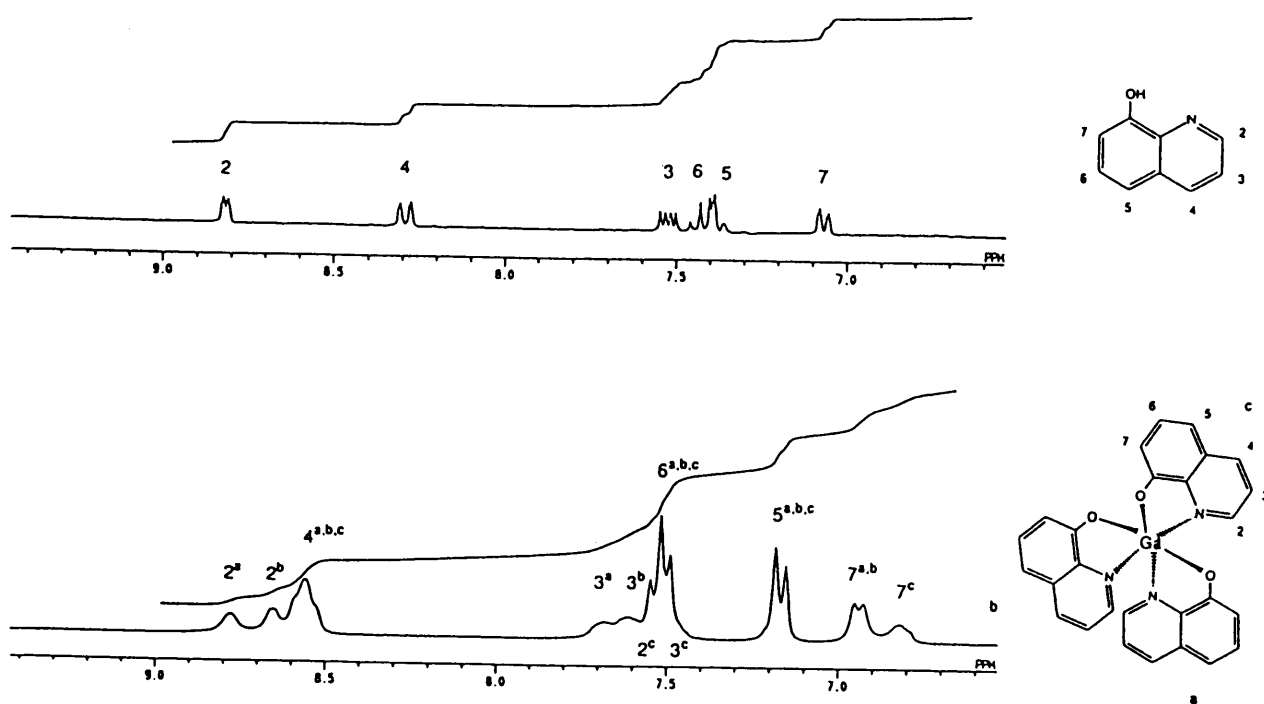


図 8-14 オキシシンとオキシシン Ga 錯体の 270MHz  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル(DMSO- $d_6$ )

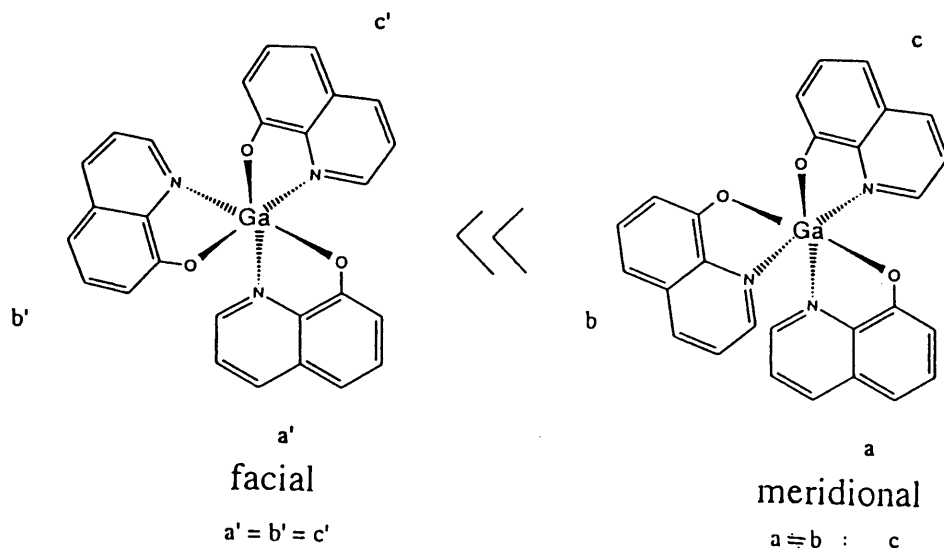


図 8-15 オキシシン Ga 錯体の溶液中での安定構造



meridional な a, b, c の環境のうち、a の環境のオキシンの酸素原子の Ga を介したトランス位の原子は、b のオキシンの酸素原子であるのに対し、c の環境のオキシンの酸素原子の Ga を介したトランス位の原子は a のオキシンの窒素原子であるので、a と b のオキシンは良く似た環境にあるのに対し、c は異なった環境にある。このため 7a, b のプロトンのピークが  $\delta$  6.94ppm に 2H 見られるのに対し、7c のプロトンは、 $\delta$  6.82ppm に 1H 見られているものと考えられる。これらの分裂ピークの相関は、図 8-16 の COSY スペクトルより明らかになった。c の環境のプロトンは、他の環境のプロトンと大きく異なるが、特に、2c のプロトンは a の複素環の上にくるので、環電流の影響を受けて高磁場シフトすることが考えられる。COSY スペクトルの相関より 6a, b, c のピークに隠れて高磁場シフトした 2c, 3c が存在し（プロトン積分比からも 2H 分存在）、それぞれが 4c と相関し、3c は、2c と相関していることが明らかとなった（図中実線で相関を示した）。また、2:1 に分裂した 7 位のプロトンはそれぞれ 6 位と 5 位に相関していた（7c との相関を図中実線で示した）。

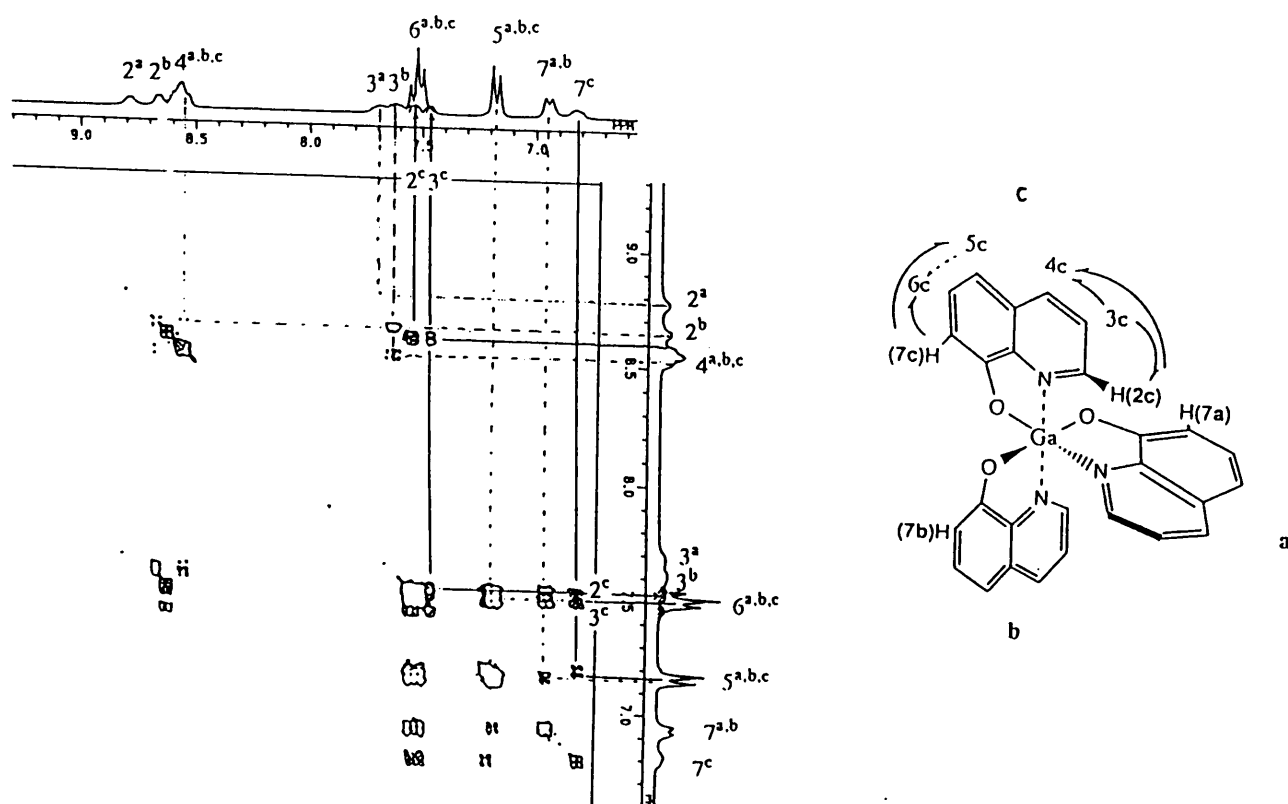


図 8-16 オキシン Ga 錯体の COSY スペクトルの相関(270MHz, DMSO-d<sub>6</sub>)

2c のプロトンのピークが 6 位のプロトンのピークに隠れていることは、温度変化測定 (図 8-17) から明らかになった。温度を下げるとピークの分裂がはっきりするが、2c は 6 位のピークに埋ったままであった。温度を上げると 2a, 2b のピークがブロードになり、50℃でピークが認められなくなり、110℃まで温度を上げると 2a, 2b, 2c の重心位置 ( $\delta$  8.32ppm) にピークが融合することが明らかになった。また、7a, b と 7c も同様に重心位置にピークが融合することが明らかになった。また、クロロホルム、テトラクロロエタンにおいても同様なスペクトルが得られた。

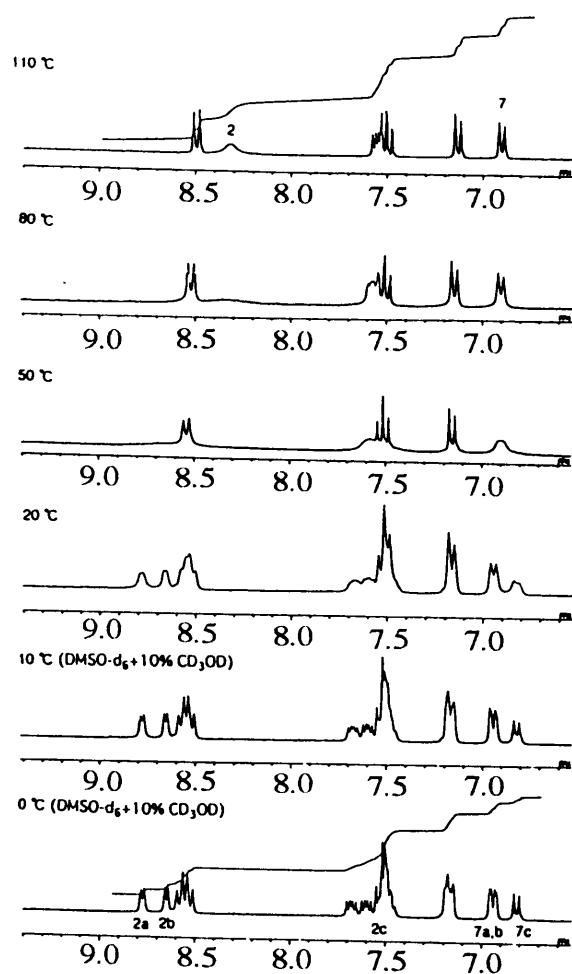


図 8-17

オキシン Ga 錯体の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの温度変化測定 (270MHz, DMSO- $d_6$ )

以上の COSY スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの温度変化測定よりオキシン Ga 錯体は溶液中で meridional な構造を取っていることが明らかとなった。また、温度を上げると meridional な 3 つの環境間で交換が起こっていることが明らかになった。

オキシンを置換したポルフィリンの Ga 錯体 **4** も同様に COSY スペクトル、 $^1\text{H}$ -NMR スペクトルの温度変化測定を行った。なお、DMSO に対する溶解度が低くピークがはっきりしないため、測定はクロロホルムで行った。COSY スペクトルの結果を図 8-18 に示した。

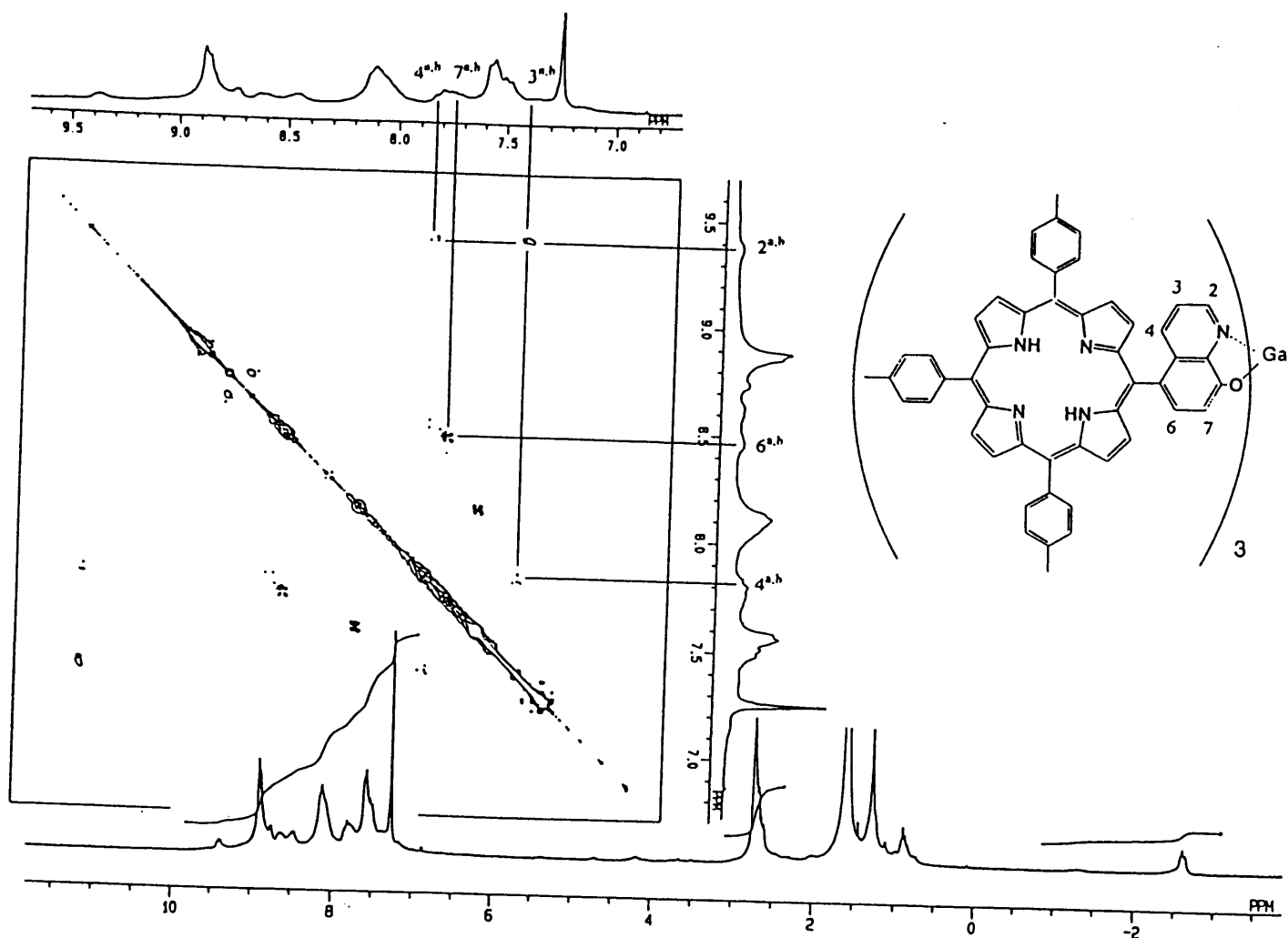


図 8-18 Ga 錯体 **4** の COSY スペクトル(270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

$\text{CDCl}_3$  中でややブロードなピークを与えたが、Ga 錯体 **4** の 3 つの環境のうち、良く似た環境 (a, b) にある (重なっている) オキシンの相関が明らかになり、その帰属が明らかになった。

また、温度を下げると (図 8-19)、オキシシン部分はシャープに割れてくるが、 $\beta$ プロトン、トリルのHi, Hoのプロトンのピークはブロードになり、ピークがはっきりしなくなってきた。

図 8-20 に金属錯体 (フリー→Ga) 形成によるケミカルシフトの変化を示した。オキシシンが Ga 錯体になると 3, 5, 7 位が高磁場シフトするが、ポルフィリンの付いた Ga 錯体 4 は隣接したポルフィリンの環電流の影響で全体的に低磁場シフトしているが、3, 7 位は、錯形成の影響で低磁場シフトの割合が小さくなったものと考えられる。

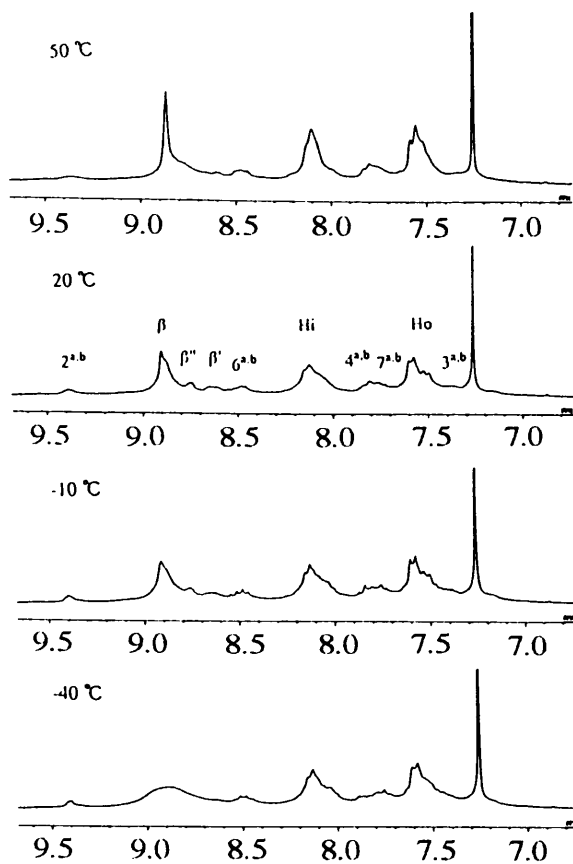


図 8-19 Ga 錯体 4 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルの温度変化測定(270MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

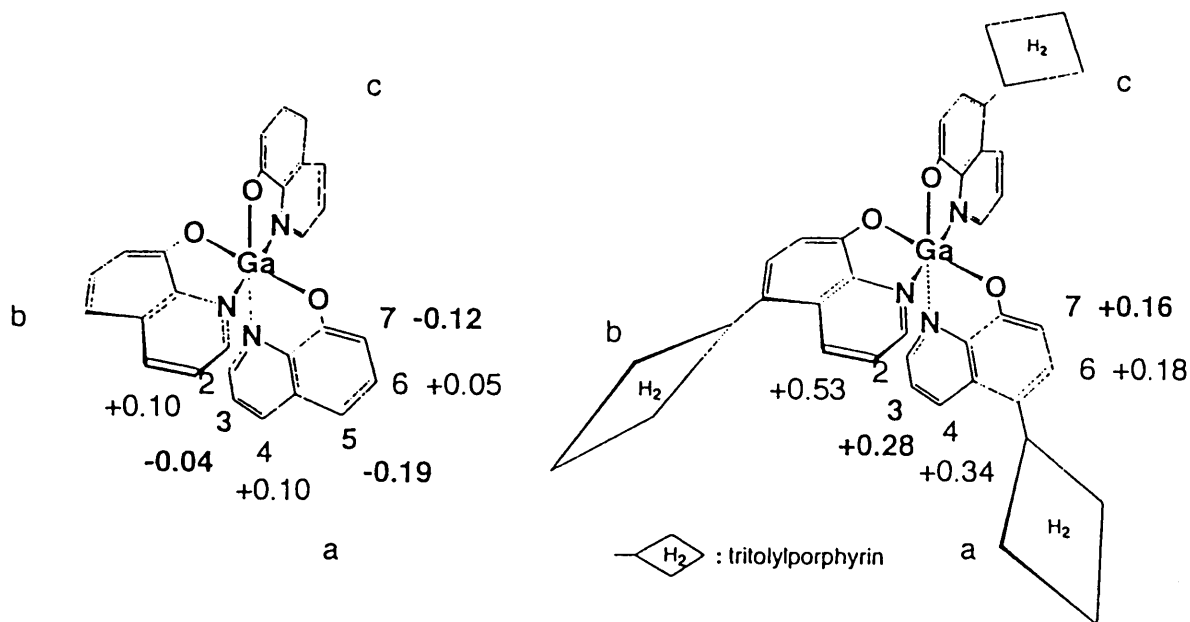


図 8-20 金属錯体(フリー→Ga)形成によるケミカルシフトの変化( $\text{CDCl}_3$ )

高温で測定するため、溶媒をテトラクロロエタン-d<sub>2</sub>に変えて測定した。COSY スペクトル (図 8-21) より、2a と 3a, 4a に、2b と 3b に、3c と 2c (δ 7.65ppm 付近に隠れている) に相関が見られた。

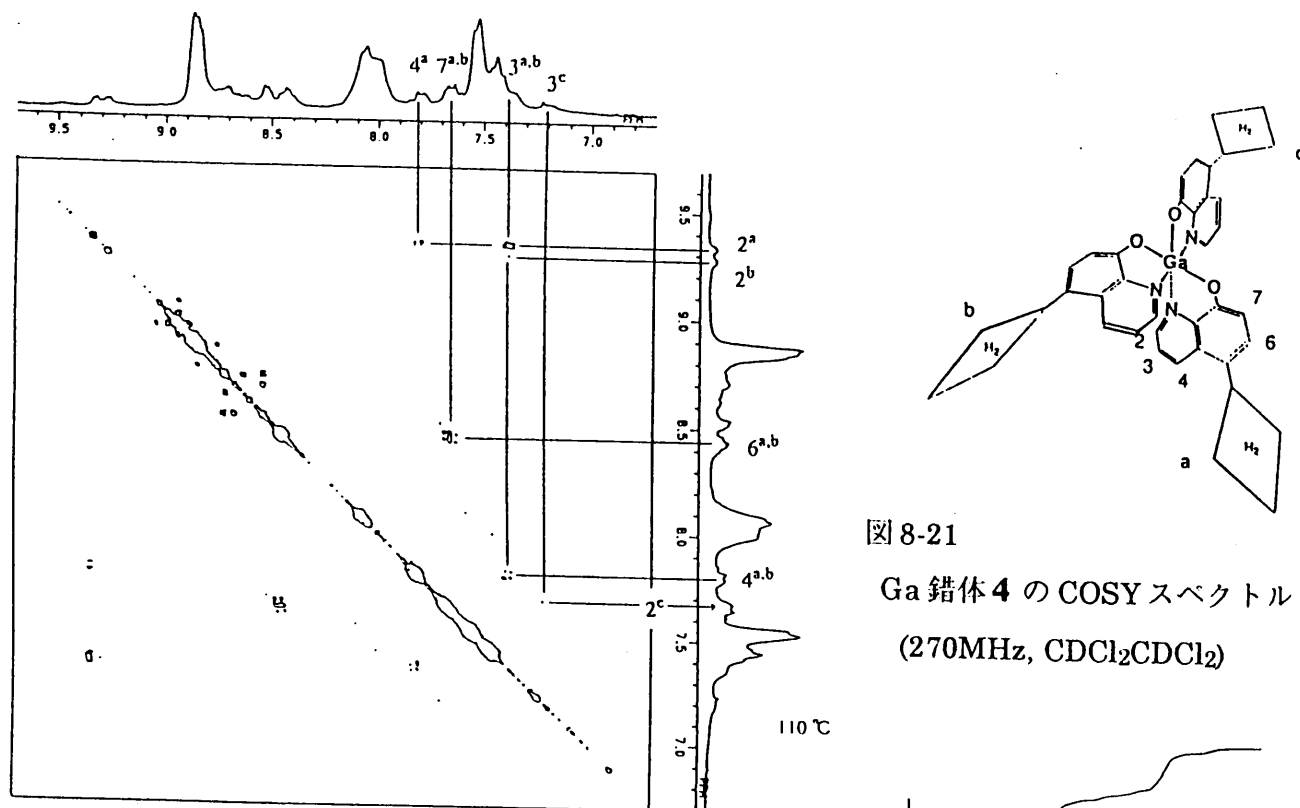


図 8-21  
Ga 錯体 4 の COSY スペクトル  
(270MHz, CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>)

温度を上げると (図 8-22)、ブロードであった 7, 4, 6 位のピークがはっきりし、3a, b と 3c が融合して δ 7.28 ppm に、2a, 2b が δ 7.65 ppm 付近に隠れている 2c と融合して、δ 8.71 ppm に現われることが分かった。

以上の結果、COSY スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの温度変化測定より、Ga 錯体 4 もオキシニ Ga 錯体と同様に溶液中で meridional な構造を取っており、高温にすると 3 量体間で交換が起こっているものと考えられる。

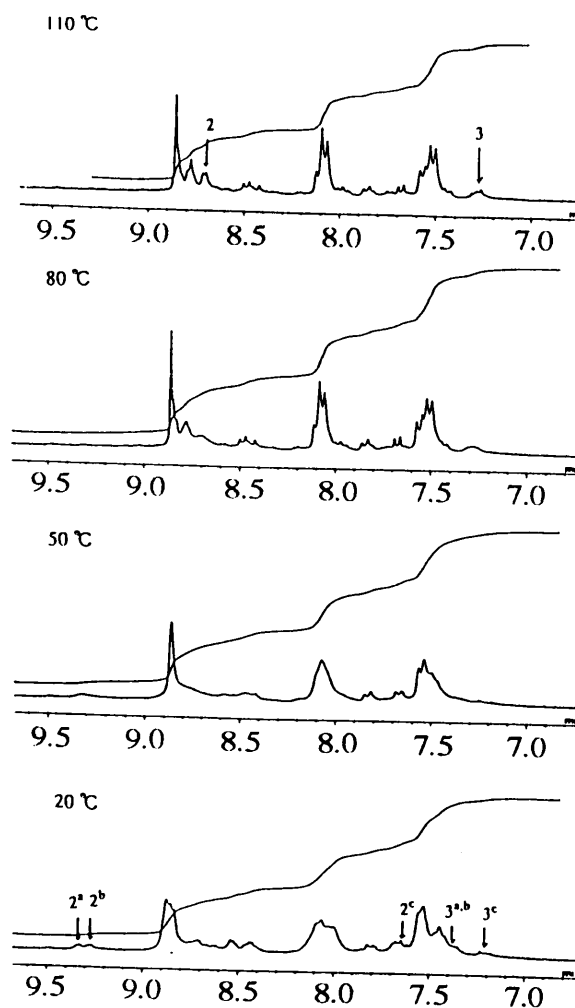


図 8-22 Ga 錯体 4 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルの温度変化測定(270MHz, CDCl<sub>2</sub>CDCl<sub>2</sub>)

## 8.5 エネルギーの非局在化の評価

アンテナ錯体のリング構造 (B850) に見られるようなエネルギーの非局在化が、Ga 錯体の 3 量体間でも起こっているかどうかを検討するため、単量体のオキシソニン置換ポルフィリン **1**、3 量体の Ga 錯体 **4** に消光剤としてベンゾキノロン BQ を図 8-23 の濃度になるように調製し、その消光の度合を Stern-Volmer プロットで示した。

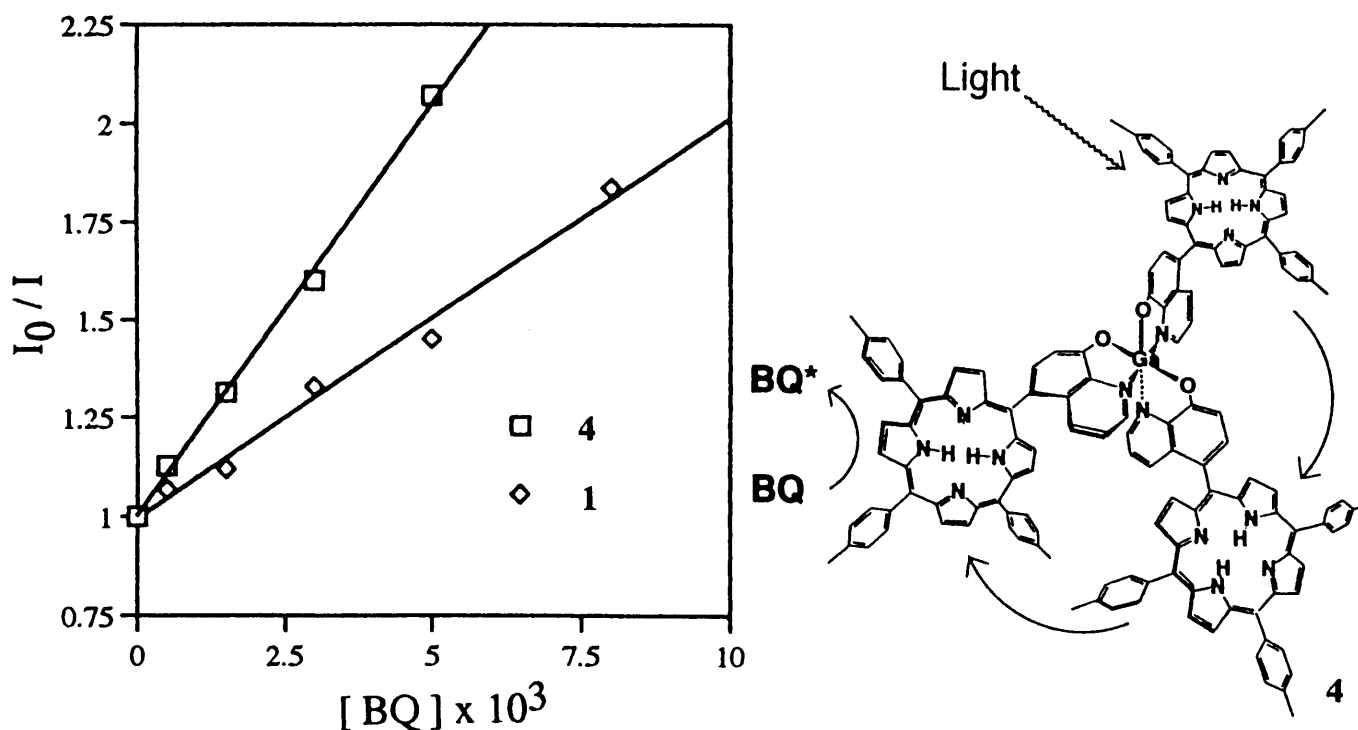


図 8-23 単量体 **1** ( $1.5 \mu M$ )、Ga 錯体 3 量体 **4** ( $0.5 \mu M$ ) の  $CHCl_3$  溶液に各濃度のベンゾキノロン (BQ) を加えた時の蛍光の消光の度合 (Stern-Volmer プロット)

Ga 錯体 3 量体 **4** の消光の度合を単量体の **1** と比べると 2.1 倍大きくなった。このことから、ポルフィリン 3 量体間でエネルギーの非局在化が起こり、その体積効果により消光の度合が大きくなったものと考えられる。

## 8.6 まとめ

オキシソニウム置換ポルフィリンの Ga 錯体 **4** を調製した。ポルフィリンの無いオキシソニウムの Ga 錯体は複雑な分裂を示し、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの温度変化測定(-40℃～110℃)の結果、低温でピークが 3 種類に分裂し、高温でピークが融合することが分かった。ポルフィリンの結合した **4** についても同様な挙動を示すことから **4** は、meridional な立体配置を有する異性体が主として得られ、3 つの環境 a, b, c 間で交換が起きていると考えられる。単量体 **1** と 3 量体 **4** に消光剤を加え、消光の度合を比較したところ、3 量体の方が消光の度合が約 2 倍強大きく、効率良くエネルギー移動することから、今回合成したモデル物質の 3 量体間でもアンテナ錯体のようなエネルギーの非局在化が起きていることが示唆された。

## 8.7 実験項

### a. 一般操作

<sup>1</sup>H-NMR スペクトルは JEOL JNM EX270 分光計(270MHz)を用いて測定した。溶媒は、CDCl<sub>3</sub>(Merck)、または、DMSO-d<sub>6</sub>(Merck)を用い、ケミカルシフトはテトラメチルシラン(TMS)を基準ピークとして δ (ppm)、結合定数は J (Hz) で表記した。UV-VIS スペクトルは大塚電子 MCPD-50S を用いて測定した。蛍光スペクトルは日立 F-4500 を用いた。IR スペクトルは、日立 260-50 赤外分光光度計で測定した。薄層クロマトグラフィー(TLC)はシリカゲル 60F<sub>254</sub>(Merck)を用いた。TLC のスポットは紫外ランプ(254nm, 365nm)による検出法を用いた。カラムクロマトグラフィーは粒径 0.063-0.200mm のシリカゲル 60 (Merck)を担体に用いた。

### b. 8-ヒドロキシキノリン-5-アルデヒド<sup>6)</sup>

8-ヒドロキシキノリン (20 g, 0.14 mol)をエタノール 120 ml に溶解し、あらかじめ水酸化ナトリウム 80 g を溶解した水溶液 160 ml を加え、攪拌した (黄色の沈殿が析

出)。これを加温 (バス温 75℃) して溶解し、クロロホルム (28 g, 0.23 mol) を 2 時間かけてゆっくり滴下した。さらに 2 時間加温、攪拌した後、加温をやめ、一晩放置した。析出した黒褐色の沈殿をろ別し、少量の水で水洗後、熱湯に溶解、活性炭で脱色、ろ過し、ろ液を 50% 酢酸溶液で中和した。最初に生成する沈殿 (TLC ; クロロホルム/メタノール=8/1 で  $R_f = 0.6$  の原料を含む) は除去し、ほとんど中和する直前に生成した褐色の沈殿 ( $R_f = 0.3$ ) をろ別し、真空乾燥した。収量 2.65 g (11%)。 $^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$  10.00 (s, 1H, 5-CHO), 9.55 (dd,  $J = 9, 2$  Hz, 1H, 4-H), 8.85 (dd,  $J = 4, 2$  Hz, 1H, 2-H), 8.02 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, 6-H), 7.70 (dd,  $J = 9, 4$  Hz, 1H, 3-H), 7.04 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, 7-H).  $\lambda_{\text{abs}}$  (EtOH) 243, 265, 331 nm. IR (KBr)  $3400\text{ cm}^{-1}$  (br, -OH),  $1730\text{ cm}^{-1}$  (-CHO).

c. 5-(8'-ヒドロキシキノリニル)-10,15,20-(4"-メチルフェニル)-ポルフィン(1)

蒸留して得られたピロール (2.00 g,  $2.99 \times 10^{-2}$  mol)、8-ヒドロキシキノリン-5-アルデヒド (3.88 g,  $2.24 \times 10^{-2}$  mol)、*p*-トルアルデヒド (0.90 g,  $0.74 \times 10^{-2}$  mol) を 100 ml のプロピオン酸中で 1.5 時間還流した。溶媒を留去した後、乾燥クロロホルム 100 ml に溶解し、あらかじめ DDQ (55 mg,  $2.42 \times 10^{-4}$  mol) を溶かしておいたベンゼン 2 ml を加えて、2 時間還流した。溶媒を留去し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄、真空乾燥した。8-ヒドロキシキノリンを置換したポルフィリンは、シリカに強く吸着されるため、カラムクロマトグラフィーによる単離は困難であった。そこで得られた固体を乾燥クロロホルムに溶解し、無水酢酸を加えて、1 時間攪拌し、溶媒を留去、真空乾燥により 8-ヒドロキシキノリンの水酸基をアセチル化したポルフィリンを一旦得、カラムクロマトグラフィー (展開溶媒 ; クロロホルム/酢酸エチル = 15/1) により、 $R_f = 0.4$  の成分 (アセチル化したモノ置換体) を単離した。収量 99 mg (2%)。得られたポルフィリンをメタノール 50 ml に懸濁させ、少量の濃塩酸を加えて溶解し、40℃で 4 時間攪拌することで加水分解した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和、析出した沈殿を吸引ろ過、真空乾燥により、目的のポルフィン 1 を得た。収量 87 mg (2%)。



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  8.86–8.82 (m, 5H, 2'-H 及び  $\beta\text{H}$ ), 8.74 (d,  $J = 5$  Hz, 2H,  $\beta''\text{H}$ ), 8.59 (d,  $J = 5$  Hz, 2H,  $\beta'\text{H}$ ), 8.20 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 6'-H), 8.09 (m, 6H, 2'',6''-H), 7.62 (m, 6H, 3'', 5''-H), 7.45 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 7'-H), 7.34 (dd,  $J = 8, 2$  Hz, 1H, 4'-H), 7.20 (dd,  $J = 8, 4$  Hz, 1H, 3'-H), 2.67, 2.65 (s, 9H, 4''-CH<sub>3</sub>), -2.75 (s, 2H, NH).  $\lambda_{\text{abs}}$  (DMSO) 422, 519, 555, 595, 654 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (DMSO) 652, 711 nm.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.88–8.86 (m, 5H, 2'-H 及び  $\beta\text{H}$ ), 8.80 (d,  $J = 5$  Hz, 2H,  $\beta''\text{H}$ ), 8.58 (d,  $J = 5$  Hz, 2H,  $\beta'\text{H}$ ), 8.29 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 6'-H), 8.11 (m, 6H, 2'',6''-H), 7.59 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 7'-H), 7.54 (m, 6H, 3'', 5''-H), 7.49 (dd,  $J = 8, 2$  Hz, 1H, 4'-H), 7.10 (dd,  $J = 8, 4$  Hz, 1H, 3'-H), 2.72, 2.69 (s, 9H, 4''-CH<sub>3</sub>), -2.66 (s, 2H, NH).  $\lambda_{\text{abs}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 250, 423, 519, 555, 595, 653 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  ( $\text{CHCl}_3$ ) 652, 712 nm.

#### d. 亜鉛錯体(2)

ポルフィリン **1** (2 mg,  $2.76 \times 10^{-6}\text{M}$ )を 95%エタノール塩酸溶液 20 ml に溶解し (緑色)、これに同溶液 2 ml に溶解しておいた硫酸亜鉛・七水和物 (0.4 mg,  $1.38 \times 10^{-6}\text{M}$ )を加えて、2~3分攪拌した。アンモニア水を少しずつ加えて中和 (緑色→赤色) し、析出した沈殿を吸引ろ過、水洗、ろ紙上のポルフィリンをクロロホルム/メタノール = 1/1 で溶出、溶媒を留去、真空乾燥して 8-ヒドロキシキノリン部分が錯化したポルフィリン **2** を得た。収量 < 1 mg。

$\lambda_{\text{abs}}$  (DMSO) 428, 520, 555, 595, 654 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (DMSO) 499, 654, 712 nm.

#### e. 亜鉛錯体(3)

ポルフィリン部分も錯化された Zn 錯体 **3** は、ポルフィリン **1** (10 mg,  $1.38 \times 10^{-5}\text{M}$ )をクロロホルム 18 ml に溶解し、これにメタノール 14 ml に溶解しておいた酢酸亜鉛・二水和物 (303 mg,  $1.38 \times 10^{-3}\text{M}$ )を加えて、2時間還流し、溶媒を留去、水洗、吸引ろ過、ろ紙上のポルフィリンをクロロホルム/メタノール = 1/1 で溶出、溶媒を留去、真空乾燥して得た。収量 10 mg (87%)。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ )  $\delta$  8.91 (dd,  $J = 4, 2$  Hz, 1H, 2'-H), 8.77–8.62 (m, 8H,  $\beta\text{H}$ ), 8.15 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 6'-H), 8.05 (m, 6H, 2'',6''-H), 7.59 (m, 6H, 3'', 5''-H), 7.49 (dd,  $J = 8, 2$  Hz, 1H, 4'-H), 7.33 (dd,  $J = 8, 4$  Hz, 1H, 3'-

H), 7.10 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 7'-H), 2.66 (s, 9H, 4''-CH<sub>3</sub>).  $\lambda_{\text{abs}}$  (DMSO) 432, 564, 606, 625 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (DMSO) 627 nm.

f. ガリウム錯体(4)

ポルフィリン 1 (5 mg,  $6.90 \times 10^{-6}$  M) を 95% エタノール塩酸溶液 30 ml に溶解し (緑色)、これに同溶液 4 ml に溶解しておいた塩化ガリウム (0.4 mg $\sim$ ,  $2.30 \times 10^{-6}$  M $\sim$ ) を加えて、70 $^{\circ}$ C で 30 分攪拌した。0.85N アンモニア (95% エタノール水) 溶液を少しずつ加えて中和 (緑色 $\rightarrow$ 赤色) し、析出した沈殿を吸引ろ過、水洗、ろ紙上のポルフィリンをクロロホルム/メタノール = 1/1 で溶出、溶媒を留去、真空乾燥して 8-ヒドロキシキノリン部分が錯化したポルフィリン 4 を得た。収量 5 mg (97%)。  $^1\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  9.39 (2'-H<sup>a,b</sup>), 8.90–8.60 ( $\beta\text{H}$ ), 8.47 (6'-H<sup>a,b</sup>), 8.12 (m, 2'', 6''-H), 7.83 (4'-H<sup>a,b</sup>), 7.75 (7'-H<sup>a,b</sup>), 7.55 (m, 3'', 5''-H), 7.40 (3'-H<sup>a,b</sup>), 2.66 (m, 4''-CH<sub>3</sub>), -2.61 (m, NH).  $\lambda_{\text{abs}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 264, 425, 520, 555, 595, 654 nm.  $\lambda_{\text{em}}$  (CHCl<sub>3</sub>) 654, 711 nm.

参考文献

- 1) W. Kuhlbrandt, *Nature (London)*, **374**, 497 (1995).
- 2) W. Kuhlbrandt, D. N. Wang, and Y. Fujiyoshi, *Nature (London)*, **367**, 614 (1994).
- 3) オキシシン (5 位) を 4 つ置換したテトラキス (8-ヒドロキシキノリニル) ポルフィリンについては既に報告されている: Y. Matsushima, S. Sugata, Y. Saionji and M. Tsutsui, *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2672 (1980).
- 4) オキシシン (2 位) を 4 つ置換したものは: S. Sugata and Y. Matsushima, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 2623 (1987).
- 5) オキシシン (7 位) を 4 つ置換したものは: R. Breslow, A. B. Brown, R. D. McCullough, and P. W. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 4517 (1989).
- 6) 末永栄一, 日本化学雑誌, 82, 1059 (1961).

## 第9章 結論

各章で得られた結論と今後の課題を以下に示す。

### <第1章>

これまでに明らかにされている光合成反応中心、光捕集アンテナ錯体の構造を説明し、その人工構築の目的を述べた。

### <第2章>

対面するメソ位に N-メチルイミダゾールを置換したポルフィリンの亜鉛錯体を合成し、分子間相互作用に基づく Soret 帯の分裂、Q バンドの長波長シフト及び、蛍光の長波長シフトを観測した。2D-NMR によりスタッキング部位の高磁場シフト、コンホメーションの固定を観測し、スペシャルペアーの構造に類似した中心をずらしてスタッキングした 2 量体の構造を明らかにした。

### <第3章>

ビスイミダゾールポルフィリンの回転異性体（トランス体、シス体）をそれぞれ単離し、トランス体の中心金属に Ni（4 配位性；軸配位子を持たない）を導入することで単量体を、Zn（5 配位性；軸配位子 1 つ持つ）を導入することで 2 量体を、Mg（6 配位性；軸配位子 2 つ持つ）を導入することで多量体を形成でき、中心金属の種類を選択することにより組織化の制御に成功した。さらに、中心金属が同一の Mg であっても、シス体を用いることで 2 量体を、トランス体を用いることで多量体を形成でき、回転異性体の種類を選択することでも組織化の制御に成功した。これらのスタッキング様式は、光合成のアンテナ錯体 B850 と非常に類似した構造を取っており、アンテナ錯体の良好なモデルを提供することに成功した。

#### <第4章>

水素結合の可能なイミダゾールを置換したポルフィリンを水素結合の起こらない N-メチルイミダゾールを置換したポルフィリンと比較すると溶解度が低く、水素結合による組織化が示唆された。一方、水素結合の可能な亜鉛錯体は、吸収スペクトルにおいて Soret 帯のブロードニングが観測され、低濃度でも組織化が起こっていることが示唆された。

#### <第5章>

N-メチルイミダゾール及びイミダゾールを置換したポルフィリンの金属への配位やイミダゾール間の水素結合を用いた自己組織化により、連続した  $\pi$ -スタッキング構造体を形成させ、その導電率-温度特性（活性化エネルギー）、光伝導度を評価したところ、ポルフィリンの組織化に伴う導電率の上昇や活性化エネルギーの減少がみられた。また、光伝導度は、 $\pi$ -スタッキングすることで小さくなることが分かった。

#### <第6章>

ヒドロキノン置換ポルフィリンの Mg 錯体を合成し、ヒドロキノンのヒドロキシル基の Mg への配位による自己組織化を  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルにより検討したところ、高濃度、低温においてヒドロキノンの芳香環のプロトンにポルフィリンの環電流の影響による顕著な高磁場シフトが見られ、配位による自己組織化が示された。また、ポルフィリン環のピロールの  $\beta$  プロトンのうち、導入したヒドロキノンに近い側の  $\text{H } \beta'$  と  $\text{H } \beta''$  (特に  $\text{H } \beta'$ ) がポルフィリンの環電流の影響を強くうけて顕著に高磁場シフトすることから、中心をずらしてポルフィリン平面が向い合った構造に自己組織化されたことが明らかとなった。

## <第7章>

ヒドロキノンを置換したポルフィリンの Fe(III)錯体を調製し、吸収スペクトル、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの変化より、塩基で処理したものはフェノレート型アニオンと Fe カチオンによる組織化が起こり、酸で処理したものは、組織化が切れた単量体であることを示した。また、反磁性の Ga(III)錯体を調製することで、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルより、塩基で処理したものはポルフィリンが中心をずらして向かい合った 2 量体に組織化されていることを明らかにした。

## <第8章>

オキシシン置換ポルフィリンの Ga 錯体をポルフィリンの無いオキシシン Ga 錯体と比較したところ複雑な分裂を示し、<sup>1</sup>H-NMR スペクトルの温度可変測定 (-40°C~110°C) の結果、低温でピークが 3 種類に分裂し、高温でピークが融合することが分かった。このことから、オキシシン置換ポルフィリンの Ga 錯体は、*meridional* な立体配置を有する異性体が主として得られ、3 つの環境で交換が起こっていると考えられる。ポルフィリンの単量体と 3 量体に消光剤を加え、消光の度合を比較したところ、3 量体の方が消光の度合が約 2 倍大きく、効率良くエネルギー移動することから、今回合成したモデル物質の 3 量体間でもアンテナ錯体のようなエネルギーの非局在化が起こっていることが示唆された。

## <全体の結論>

本研究において、配位子及び水素結合ユニットを置換したポルフィリンを合成し、金属への配位や水素結合を利用した自己組織化により、ポルフィリンを光合成のスペシャルペアーやアンテナ錯体に見られるような超分子構造体に構築することに成功した。光合成の構造-機能相関の解明、及び人工光合成への有力な方法論の提供に成功した。

## <今後の課題>

I. N-メチルイミダゾールを対面するメソ位に2つ置換したエチルメチルポルフィリンのMg錯体は、溶解度が低く、飽和濃度(クロロホルム)で平均2.34量体の組織化止りであった。そこで今後、ポルフィリンにより長いアルキル基を導入するなど、溶解度を上げることで更なる組織化の進行が期待される。

II. 水素結合が可能なイミダゾールを2つ置換したエチルメチルポルフィリンは、組織化力が弱く、吸収、蛍光スペクトル測定濃度( $10^7 \sim 10^5 \text{M}$ ; クロロホルム)では組織化が起きていなかった。そこで、イミダゾールを4つ置換することでより強力な組織化が期待される。さらに、今後これらのポルフィリンを用いた光駆動プロトンポンプの人工構築が期待される。

III. 連続した $\pi$ -スタッキング構造を有する超分子伝導体の形成を試み、組織化に伴う導電率の2~3桁の上昇や活性化エネルギーの減少が認められたものの、導電率は低く、半導体レベルであった。この理由としては、組織化を阻害する回転異性体(シス体)が含まれており、測定試料はアモルファス状で、組織化した分子間の電気抵抗が大きいためであると考えられる。測定当時は、回転異性体の分離が出来なかったが、現在では、分離に成功しており、比較的結晶性の高いサンプルが得られている。今後、単結晶の作製(X線構造解析)と結晶軸方向の導電率測定に期待される。

IV. ヒドロキノンをもつ置換したポルフィリンの3価金属錯体( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ )を塩基で処理したものは低濃度でもヒドロキノンのフェノラート型アニオンと

金属カチオン (1+過剰) による静電相互作用によりポルフィリンが中心をずらして向かい合ったより強力な 2 量体に組織化することが分かったので、次に、4 価金属錯体 ( $\text{Ge}^{4+}$ 等) を調製することでヒドロキノンの両側にのびた 2 つのフェノレート型アニオンと金属カチオン (2+過剰) による静電相互作用により強力な多量体の形成 (人工アンテナ系の構築) が期待される。

V. 外部配位子としてオキシンを 1 つ置換したポルフィリンの Ga 錯体は、オキシシ Ga 錯体を介した 3 量体に組織化し、この間でエネルギーの非局在化が起こっていることが示唆されたので、さらに対面するメソ位に 2 つオキシンを置換したポルフィリンを合成することで、更に組織化を広げた人工アンテナ系の構築が期待される。

VI. 光合成系は、クロロフィルの会合状態を制御することで、効率の良いエネルギー移動を実現している。そこでオキシンの人工アンテナ系と N-メチルイミダゾールの人工スペシャルペアーを組み合わせた組織体を調製し、人工アンテナから人工スペシャルペアーへのエネルギーの集光性に成功すれば効率よく光を捕え、励起エネルギーを集光させ、次の反応等に利用できるシステムを開発できると期待される。

## <おわりに (未来展望) >

本研究を通して、つくづく感じることは、自然は、科学技術から遠く離れた存在ではない、ということである。野に何気なく咲いている一輪の花の中では、エネルギー移動、電子移動、イオン移動、それに伴った化学反応がベクトル的に整然と制御されており、高度なテクノロジーの産物であることに気付かされる。

1枚の葉は、我々に未来への可能性を提示しているように私には思われる。20世紀は、エネルギー資源を枯渇させ、資源を求めて、激しく争った生存競争の時代であった。21世紀は、このような時代であってはならない。今のX線技術が進歩すれば、21世紀には葉の分子、原子レベルの構造がほぼ解明されるものと考えられる。また、本年稼働予定のSPring 8の放射光を利用すれば時間分割のX線測定が可能であるため、光合成のカラクリがよりいっそう明らかにされることが期待される。おそらく21世紀は、光合成の解明と人工光合成が大きなターゲットとなるものと考ええる。その時、今の我々のアプローチである超分子を手法とするバイオミメティックな方法が人工光合成の主流となっているものと思われる。私は、1枚の葉を手掛かりに光合成に見られるような創造的な化学に挑戦したい。そして願わくば、高度なテクノロジーを有し、人の心を和やかにする一輪の花のような創造物を目指したい。



## 謝辞

本研究を進めるにあたり、終始ご指導頂いた小夫家芳明先生に深く感謝いたします。

修士課程においてお世話になり、いろいろとアドバイスをしていただいた電子工学研究所の伊ヶ崎泰宏先生に深く感謝いたします。

本論文作成において審査していただいた、長村利彦先生、横井弘先生、藤波達雄先生に深く感謝いたします。

常日頃、いろいろとお世話をいただいた田中康隆先生に深く感謝いたします。

500MHz,  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル、蛍光寿命測定装置、マススペクトル、VPO 分子量測定装置をかしていただいた京都大学合成・生物化学研究室の生越久靖先生、測定に協力していただいた林高史先生、水谷義先生、滝村哲雄氏、川島文人氏に深く感謝いたします。

日頃、お世話になった小夫家研究室の皆様、研究を通して知り合った多くの友人に深く感謝いたします。

最後になりますが、本論文を作成するにあたり、経済的にも精神的にも支えていただいた両親に深く感謝いたします。

## 研究業績一覧

### a. 本研究に関する研究論文

#### <第2章>

Supramolecular Organization of Imidazolyl-Porphyrin to a Slipped Cofacial Dimer,  
Y. Kobuke and H. Miyaji  
*J. Am. Chem. Soc.* **116**, 4111-4112 (1994).

#### <第3章>

Supramolecular Stacks of Bis(imidazolyl)porphyrin through Metal Coordination,  
Y. Kobuke and H. Miyaji  
*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 3563-3569 (1996).

光合成光捕集アンテナ錯体をモデルとするポルフィリン超分子の構築,  
宮地秀和, 小夫家芳明  
静岡大学大学院電子科学研究科研究報告, 18, 119-126 (1997).

#### <第4章と第5章>

Molecular Organization of Porphyrin-Metal Complexes,  
H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo  
*Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **276**, 283-290 (1996).

#### <第6章>

Supramolecular Stacks of Ligand Substituted Porphyrins for the Model of Light-Harvesting Antenna Complex,  
H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo  
Proceedings of International Symposium on Surfaces and Thin Films of Electronic Materials, Bulletin of the Research Institute of Electronics, Shizuoka University, **30**, 275-278 (1995).

Molecular Organization of Mono(*p*-hydroquinonyl)porphyrin through Coordinate Bond,  
H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo  
*Chem. Lett.*, 497-498 (1996).

## b. 学術講演発表

- 1) 自己配位による積層型ポルフィリンの合成、  
小夫家 芳明、宮地 秀和  
日本化学会第 63 春季年会、大阪、講演予稿集、1287、1992 年 3 月。
  
- 2) ポルフィリン 1 次元伝導体の合成、  
宮地 秀和、伊ヶ崎 泰宏、小夫家 芳明  
日本化学会第 65 春季年会、東京、講演予稿集 II、147、1993 年 3 月。
  
- 3) Self-Assembly of Bisimidazolylporphyrin,  
Y. Kobuke and H. Miyaji  
The Post 2nd ISBOC Conference, Symposium on DNA, Supramolecules, and  
Bioinorganic Chemistry, Hiroshima, Abstracts, P4, June, 1993.
  
- 4) 自己組織化積層ポルフィリンの合成と機能、  
小夫家 芳明、宮地 秀和、伊ヶ崎 泰宏  
日本化学会第 66 秋季年会、西宮、講演予稿集、242、1993 年 9 月。
  
- 5) イミダゾール置換ポルフィリンのダイマーへの自己組織化、  
小夫家 芳明、宮地 秀和、伊ヶ崎 泰宏  
日本化学会第 67 春季年会、東京、講演予稿集 II、1164、1994 年 3 月。
  
- 6) 自己組織化積層ポルフィリンの電気伝導特性、  
宮地 秀和、伊ヶ崎 泰宏、小夫家 芳明  
日本化学会第 67 春季年会、東京、講演予稿集 II、1164、1994 年 3 月。
  
- 7) イミダゾール置換ポルフィリンの自己組織化、  
小夫家 芳明、宮地 秀和  
第 9 回 生体機能関連化学シンポジウム、横浜、講演要旨集、149-151、  
1994 年 5 月。
  
- 8) Self-Organization of Imidazolyl-substituted Porphyrins,  
Y. Kobuke and H. Miyaji  
The 30th International Conference on Coordination Chemistry(ICCC),  
Kyoto, Abstracts, 297, July, 1994.

9) 自己組織化ポルフィリン一次元集積体の設計と電導性

小夫家 芳明、宮地 秀和

日本化学会第68秋季年会、名古屋、講演予稿集、102、1994年10月。

10) ヒドロキノン置換ポルフィリン金属錯体の分子組織化

小夫家 芳明、宮地秀和、近藤 二郎

日本化学会第69春季年会、京都、講演予稿集II、885、1995年3月。

11) ビスイミダゾール置換ポルフィリン金属錯体の自己組織化、

小夫家 芳明、宮地 秀和

日本化学会第69春季年会、京都、講演予稿集II、885、1995年3月。

12) Supramolecular Stacks of Ligand Substituted Porphyrins for the Model of Light-Harvesting Antenna Complex,

H. Miyaji, Y. Kobuke, and J. Kondo

International Symposium on Surface and Thin Films on Electronic Materials, Hamamatsu, Abstracts, O-65, October, 1995.

13) オキシソル置換ポルフィリンの合成と金属錯化による分子組織化、

小夫家 芳明、宮地 秀和

日本化学会第70春季年会、東京、講演予稿集II、1041、1996年3月。

14) 配位結合を用いた光合成モデル錯体の合成、

小夫家 芳明、宮地 秀和

第46錯体化学討論会、要旨集、111、1996年9月。

15) オキシソル置換ポルフィリンの金属錯化による分子組織化、

小夫家 芳明、宮地 秀和

第27回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋、講演予稿集、180、1996年10月。

16) 配位結合を用いるポルフィリン分子の集合・組織化、

小夫家 芳明、宮地 秀和

第45回高分子討論会、要旨集45巻(10)、2374-2375、1996年10月。

17) オキシソ置換ポルフィリンの金属錯化による分子組織化、  
小夫家芳明、宮地秀和  
第 11 回 生体機能関連化学シンポジウム、福岡、講演要旨集、481-483、  
1996 年 10 月。

18) Organization of Porphyrins by Coordinate Bonds,

Y. Kobuke and H. Miyaji

ジョイントシンポジウム「超分子とナノ組織体」、福岡、講演要旨集、140-141、  
1996 年 12 月。