

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Stable Complexation of Light-Harvesting Porphyrin Supramolecular Nanoring and Multidendate Ligands: Elucidation of Mechanism by Thermodynamic Insight

(光捕集機能を有する超分子ポルフィリンナノリングと多座リガンドの安定複合体形成：熱力学的解析による機構解明)

氏名 Uyar, Zafer

### (論文内容の要旨)

紅色光合成細菌の光合成システムでは、光励起電子移動が起こる反応中心がリング状の光捕集アンテナ I の中心に超分子化学的に組み込まれており、効率のよい光合成系を構築している。本論文では、光捕集アンテナ I を模した超分子ポルフィリンリング **1** と超分子化学的に相互作用するゲスト分子が安定な複合体を形成する際のメカニズムについて、熱力学的考察を行っている。

第 1 章では紅色光合成細菌の光合成システムを例に挙げ、超分子複合体研究の重要性や意義を述べている。また、過去に報告された光合成アンテナ-反応中心複合体モデルを紹介し、本研究の位置づけを示している。

第 2 章では本研究で用いるゲスト分子の合成とその同定についての詳細が述べられている。様々な 3 座配位子を系統的に合成するために、パラジウム触媒を用いた段階的なカップリング反応を用いてピリジン基をそれぞれ 1~3 個もつテトラポッド型配位子を効率的に合成している。また同様に、1~2 個のフラレーン基を導入し、ピリジン基とフラレーン基の数の異なる配位子群の合成を達成している。

第 3 章では超分子ポルフィリンマクロリング **1** と第 2 章で合成したゲスト分子との超分子化学的相互作用について、温度を変えて紫外可視吸収スペクトルを測定し、**1** と各ゲストの複合体の会合定数を求めている。その結果、3 個のピリジン基を有するゲスト分子 **3** よりもピリジン基を 2 つとフラレーン基を 1 個もつゲスト分子 **5** を用いたときの会合定数が大きいことを明らかにした。この配位子 **5** におけるフラレーンの特異な相互作用の機構を明らかにするため、錯体形成における熱力学的パラメーターを算出した。ベンズニトリル溶媒中では **1** と用いた全てのゲスト分子との相互作用において、負のエンタルピー変化と正のエントロピー変化が得られ、エンタルピー項とエントロピー項のいずれもが複合体形成に有利に働いていることが明らかとなった。フラレーン基を持つ配位子 **5** はエントロピー項が大きく、フラレーンの脱溶媒和が特に大きく寄与していることが解った。さらに、得られたデータを用いてエントロピー・エンタルピー補償プロットを作成し、単純な亜鉛ポ

ルフィリン類と配位子の複合体形成やシクロデキストリン類とゲスト分子の複合体形成における補償プロットと比較した結果、超分子ポルフィリンリング **1** のデータは他の系と比べてエントロピー項が正の方向にシフトしており、本系では他のホスト-ゲスト系と比較してもエントロピー項が複合体形成に大きく寄与していることが明らかとなった。

以上のように、本論文は超分子ポルフィリンリング **1** とゲスト分子が相互作用する際、エンタルピー項とエントロピー項がともに重要であることを示し、2 個のピリジン基と 1 個のフラレーン基をもつゲスト配位子 **5** が大きい会合定数を持つ理由を明らかにした。本論文で得られた結果は人工光合成系への応用のみならず、ホスト-ゲスト化学において新しい視点を与えるものであり、超分子化学の分野に大いに貢献することができると考えられる。

## (論文審査結果の要旨)

近年、生体内のエネルギー変換素子に代表されるように、超分子化学的な相互作用に基づく分子複合体の構築法や機能が注目されており、これらを人工構築する試みの重要性が増している。

本論文では、紅色光合成細菌の光捕集アンテナ I を模した超分子ポルフィリンリング **1** に対し、その内部に超分子化学的に相互作用するゲスト分子を系統的に合成し、**1** と安定な複合体を形成する際のメカニズムを解明している。本論文で得られた成果は以下の通りである。

1. 超分子ポルフィリンリング **1** はベンゾニトリル中で、ピリジン基を 3 つ有するゲスト分子 **3** よりもピリジン基を 2 つとフラレーン基を 1 つもつゲスト分子 **5** とより安定な複合体を形成する。温度可変紫外可視吸収滴定実験より熱力学的解析を行った結果、ゲスト分子 **5** とより安定な複合体を形成する理由はフラレーン基が脱溶媒和する際に、正のエントロピーの寄与が大きいためであることを明らかにした。

2. 超分子ポルフィリンリング **1** と 4 つのゲスト分子の熱力学パラメーターをベンゾニトリルのほかクロロホルム中においても求め、得られたデータを用いてエントロピー・エントタルピー補償プロットを作成した。単純な亜鉛ポルフィリン類と配位子の錯形成やシクロデキストリン類とゲスト分子の複合体形成における補償プロットと比較した結果、**1** のデータは他の系と比べてエントロピーが正の方向にシフトしており、本系では他のホスト・ゲスト系と比較してもエントロピー項が複合体形成に大きく寄与していることが明らかとなった。**1** の内径が約 2 nm と大きく、複合体形成時に内部に束縛されていた数多くの溶媒分子が解放されるために、エントロピー的に特に有利であると考察されている。

以上のように、本論文では超分子ポルフィリンリング **1** に対して、相互作用の異なるゲスト分子を系統的に合成し、その会合定数と熱力学的パラメーターを系統的に調べた。本系での複合体形成のメカニズムを論理的に考察した結果、脱溶媒和に起因する正のエントロピー変化が大きな寄与をしていることを明確に示すことに成功した。2 ナノメートルにもおよぶ巨大な光捕集アンテナ I モデルと反応中心複合体モデルにおける熱力学的な解析はこれまでに報告されておらず、本論文は先駆的な研究といえる。本論文で得られた結果は超分子化学分野、ポルフィリン類化学分野の研究として高く評価でき、学術的に大きな意義がある。よって、審査委員一同は本論文が博士（工学）の学位論文として価値あるものと認めた。