

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	森 裕貴
論文題目	Studies on Novel π -Extended Porphyrins (新規 π 拡張ポルフィリンに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
π 拡張ポルフィリンは通常のポルフィリンよりもさらに拡張された π 電子系を有するポルフィリン類縁体であり、その拡張された π 電子系に由来する様々な興味深い物性を示す。なかでも近赤外光吸収特性や非線形光学特性などは特筆すべき物性であり、近赤外色素、有機太陽電池、非線形光学材料としての応用が期待されている。申請者はこれら π 拡張ポルフィリンの構造的な自由度に着目し、新しい分子骨格を有する π 拡張ポルフィリンの設計および合成、ならびにその物性評価に取り組んだ。			
1. ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッド多量体の化学			
三重縮環ポルフィリン多量体（通称ポルフィリンテープ）は、通常のポルフィリン類縁体では見られない特徴的な物性を数多く示す一方で、ユニット数の増加に伴う有機溶媒への溶解性や空気中での安定性の低下が欠点として存在する。本章では、これらの欠点を克服した π 拡張ポルフィリンの開発を志向し、ヘキサフィリンの両端にポルフィリンを有するようなハイブリッド型3量体を設計し、その多量化ならびに縮環反応を試みた。これらの反応はポルフィリン末端のメゾ位の置換基を変換することで制御可能であり、この置換基が水素の場合は、酸化的条件下で分子間のポルフィリンユニット同士でホモカップリング反応が進行し、フェニル基の場合は分子内縮環反応が進行する。縮環によって得られたハイブリッドテープ3量体は、ヘキサフィリンの電子不足な性質を反映してHOMOが十分に安定化されており空気中で酸素に対して十分な安定性を示し、また有機溶媒に対する十分な溶解性を有する。加えて、光学ならびに電気化学的に測定したこのハイブリッドテープのHOMO-LUMOギャップは、従来のポルフィリンテープ6量体の値に匹敵することが明らかとなった。			
2. 芳香環内部架橋型[26]ヘキサフィリンの化学			
本研究では、1つの π 電子系に複数個の共役系の寄与が存在するような共役系（複合共役系）を有するポルフィリン類縁体の創出を志向し、 <i>m</i> -フェニレン、2,5-チエニレン、2,5-ピリレンユニットで架橋された[26]ヘキサフィリンの合成を行った。 <i>m</i> -フェニレン架橋[26]ヘキサフィリンにおいては、フェニレンユニットは単なる架橋部位としてしか働いておらず、26 π 芳香族共役系の寄与が支配的であるのに対し、2,5-チエニレン架橋[26]ヘキサフィリンにおいては、チオフェン環とヘキサフィリンとの間で有効な π 電子系間の相互作用が存在し、アザ[18]アヌレノアザ[18]アヌレン型の共役系が発現することを明らかとした。また2,5-ピリレン架橋[26]ヘキサフィリンは溶液中で2種類の化学種の平衡混合物として観測され、そのうち存在比の大きい化学種においては、18 π 芳香族共役系の寄与が1つだけ存在することを明らかとした。			
3. 5,20- α -オリゴチエニル置換[26]ヘキサフィリンの化学			
本章では「芳香族-非芳香族」型の複合共役系の創出を志向し、5,20- α -オリゴチエニル置換[26]ヘキサフィリンの設計と合成を行った。これらのヘキサフィリンは2つのオリゴチエニル基とヘキサフィリン骨格の半分とで特徴的ならせん型構造を形成し、光吸収スペクトルおよび分子軌道計算の結果から、この構造上に直鎖状の共役系の寄与が存在することが示唆された。一方で ¹ H NMRスペクトルならびに電気化学測定の結果からは、弱いながらも26 π 芳香族共役系の寄与が存在することが示唆された。			

(論文審査の結果の要旨)

通常のポルフィリンよりも拡張した π 電子系を有するポルフィリン類縁体である π 拡張ポルフィリンは、近赤外光吸収特性や非線形光学特性、多電荷蓄積特性に代表される特徴的な物性を数多く示すことから、基礎学術的観点のみならず、材料科学の観点からも注目を集めてきた。申請者はこれら π 拡張ポルフィリンの潜在能力をさらに効果的に引き出すべく、その構造的な自由度に着目して新たな分子骨格を有する π 拡張ポルフィリンを設計し、その合成ならびに物性評価を行った。

まず申請者は、ポルフィリンテープの欠点を克服した π 拡張ポルフィリンの創出を志向し、ヘキサフィリンの両末端に2つのポルフィリンを有するハイブリッド3量体を設計・合成し、その多量化ならびに縮環を試みた。これらの反応はポルフィリン末端のメゾ位の置換基を変えることにより制御が可能であり、その置換基が水素の場合は酸化的条件下で多量化反応が進行し、最大12量体までのハイブリッド多量体の単離・同定に成功した。また末端置換基がフェニル基の場合は酸化的条件下で縮環反応が進行し、対応するハイブリッドテープ3量体を与えることを見出した。このハイブリッドテープ3量体は、空气中で酸化に対する十分な安定性と有機溶媒に対する十分な溶解性を示し、またそのHOMO-LUMOギャップは、光学ならびに電気化学測定の結果から、従来のポルフィリンテープ6量体の値に匹敵することを明らかにした。このように非常に小さいHOMO-LUMOギャップを有しながら十分な安定性と溶解性を有する分子は非常に珍しく、本研究で申請者が打ち出した分子設計指針は、非常に重要な知見であると言える。

次に申請者は、1つの π 電子系の中に複数個の共役系の寄与が存在するような共役系（複合共役系）を有するポルフィリン類縁体の創出に成功した。具体的には、2,5-チエニレン架橋[26]ヘキサフィリンにおいては、左右の部分環構造上にそれぞれ18 π 芳香族共役系の寄与が同時に存在するような、アザ[18]アヌレノ（アザ[18]アヌレン）型の共役系が発現することを見出した。また2,5-ピリレン架橋[26]ヘキサフィリンが溶液中で2つの化学種の平衡混合物として存在し、そのうち存在比の大きい化学種は1つだけ18 π 芳香族共役系の寄与を有することを明らかにした。このような複合共役系を有する π 拡張ポルフィリンは未だ例が少なく、本研究はこの領域の化学を切り開いて行く上で重要な知見であると言える。

また申請者は「芳香族-非芳香族」型の複合共役系を有するポルフィリン類縁体の創出にも成功した。具体的には5,20- α -オリゴチエニル置換[26]ヘキサフィリンを合成し、2つのオリゴチエニル基とヘキサフィリン骨格の半分からなる特徴的ならせん型の部分構造上には非芳香族直鎖状共役系の寄与が存在し、またヘキサフィリン骨格上には弱いながらも26 π 芳香族共役系の寄与も同時に存在することを明らかにした。このような2種類以上の芳香族性の寄与が存在するような複合共役系は珍しく、芳香族性という概念のより深い理解をする上で、本研究の貢献度は大きい。

以上の結果から、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成28年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降