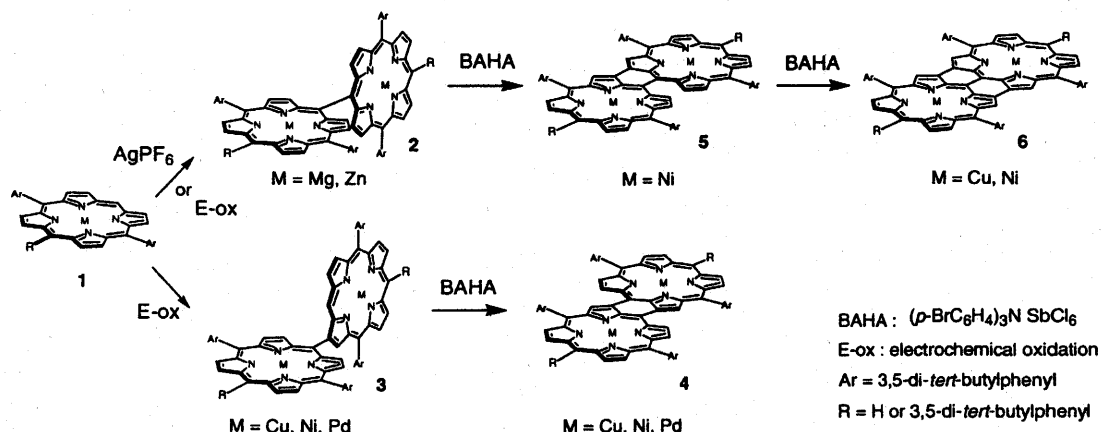


氏 名 津 田 明 彦
 学位(専攻分野) 博 士 (理 学)
 学 位 記 番 号 理 博 第 2483 号
 学位授与の日付 平成 14 年 3 月 25 日
 学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
 研究科・専攻 理 学 研 究 科 化 学 専 攻
 学位論文題目 Studies on Directly Fused Porphyrin Arrays
 (縮環ポルフィリン多量体の研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 丸 岡 啓 二 教 授 大 須 賀 篤 弘 教 授 時 任 宣 博

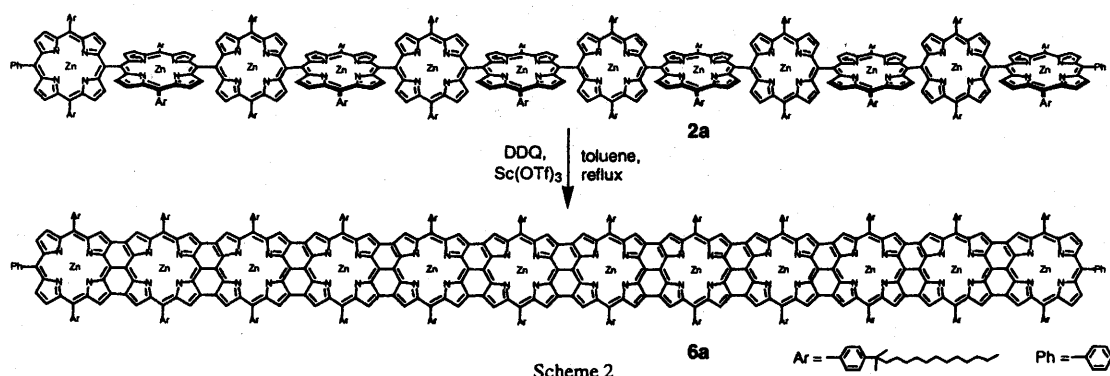
論 文 内 容 の 要 旨

長く大きな π 共役構造を有する直鎖型巨大分子は、液晶や非線形光学材料などのマテリアルサイエンス、あるいは分子マシンや導電性分子ワイヤーといった分子スケールテクノロジーに対して潜在的応用性を有しているため、最近それらの合成や物性評価が非常に関心の持たれる研究テーマとなっている。近年、当研究室では立体的な込み合いの小さなメゾ位を有する金属ポルフィリン1の一電子酸化によるメゾ-メゾおよびメゾ- β 結合ポルフィリン多量体2, 3の合成が行われている。そして、これらの多量体はポルフィリンが直交した構造を持つためユニット間の電子的相互作用が比較的小さいことが明らかになっている。申請者はこのポルフィリンのカップリング反応に対して様々な金属錯体、およびより強力な酸化剤を用いることによって複数のポルフィリンが縮合し、巨大な拡張 π 共役構造を構築している“縮環ポルフィリン多量体”が生成することを発見した (Scheme 1)。そして、本論文において、その効率的な合成法、および構造と電子的性質の解明についての研究成果を報告した。



申請者は AgPF_6 と比較してより強い酸化剤であるトリス(4-プロモフェニル)アミニウムヘキサクロロアンチモネート (BAHA) を用いて A_{1u} -HOMO を有する Cu^{II} -, Ni^{II} -および Pd^{II} -ポルフィリンを酸化すると種々の縮環ポルフィリン二量体4-6が得られることを見出した。 Cu^{II} -, Ni^{II} -および Pd^{II} -ポルフィリンの酸化はメゾ- β 結合ポルフィリン二量体3を経てメゾ- β 縮環ポルフィリン二量体4を与え、また、 Cu^{II} -および Ni^{II} -メゾ-メゾ結合ポルフィリン二量体2の酸化はメゾ-メゾ β - β 縮環ポルフィリン二量体5を経て完全縮環ポルフィリン二量体6を与えた。これら縮環ポルフィリン二量体の構造はすべてX-線結晶構造解析により確認し、 π 共役系がポルフィリン二分子間に拡張した大きな平面構造を構築していることがわかった。これら4-6の構造の違いは吸収スペクトルに大きく反映され、 π 共役系が途切れた構造を持つ2や3と比較して、縮環ポルフィリンの吸収スペクトルはその拡張によるHOMO-LUMOギャップの大きな減少によって $1 < 3 < 2 < 4 \approx 5 < 6$ の順で長波長シフトし、近赤外領域にまで及ぶことが明かとなった。またHOMOレベルの上昇

に伴って、縮環ポルフィリン二量体は酸化を受けやすくなり、 $1 > 2 > 4 \approx 5 > 6$ の順で酸化電位が減少することが明らかとなった。また、これらのフリーベース体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの比較によってポルフィリン部位の環電流効果が $1 > 2 > 4 > 6$ の順で弱められていることが確認された。以上に見られるような大きな電子的性質の変化にもかかわらず、これら縮環ポルフィリンは個々のポルフィリンユニットの大きな π -共役構造の変化を引き起こしていないことが、得られた X-線結晶構造の結合距離の比較から明らかとなった。



完全縮環ポルフィリン二量体6の発見に基づき、次にメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の完全縮環化を検討した。BAHAによるポルフィリンの酸化による縮環は副反応として生成物の塩素化物を与えるため、分離上の問題から多量体への反応に適用することは困難であった。そこで、 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の存在下DDQによってメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体を酸化したところ高収率で完全縮環体のみが得られるということを発見した (Scheme 2)。現在、生成物の溶解性などの問題をクリアしつつ、12量体6aまでの合成を成し遂げている。これらの完全縮環ポルフィリン多量体は非常に大きな π 共役構造を反映して、吸収スペクトルが異常に低エネルギー側にシフトし、6-12量体においては、その吸収スペクトルの末端は赤外領域にまで達することがわかった。多量化に伴うこれらの吸収スペクトルの長波長シフトは、いまだ減衰傾向が見られないため、今後合成されるより大きな多量体においては更なる長波長シフトが期待できる。これら完全縮環ポルフィリン多量体はその異常なまでに小さな HOMO-LUMO ギャップおよびテープ型の巨大分子という形状を利用して導電性分子ワイヤーなどへの応用を期待できる。

これらの結果は、科学のこれまでの常識に一石を投じる画期的なもので、縮環ポルフィリン多量体という新しい化合物群への簡便な合成ルートが確立できた意義は大きい。

論文審査の結果の要旨

長く大きな π 共役構造を有する直鎖型巨大分子は、液晶や非線形光学材料などのマテリアルサイエンス、あるいは分子マシンや導電性分子ワイヤーといった分子スケールテクノロジーに対して潜在的応用性を有しているため、最近それらの合成や物性評価が非常に関心の持たれる研究テーマとなっている。申請者はポルフィリンのカップリング反応に対して様々な金属錯体、およびより強力な酸化剤を用いることによって複数のポルフィリンを縮合させた巨大な拡張 π 共役構造を有する“縮環ポルフィリン多量体”が生成することを発見し、その効率的な合成法、および構造と電子的性質の解明についての検討を行った。

申請者は AgPF_6 と比較してより強い酸化剤であるトリス (4-プロモフェニル) アミニウムヘキサクロロアンチモネート (BAHA) を用いて A_{10} -HOMO を有する Cu^{II} -, Ni^{II} - および Pd^{II} - ポルフィリンを酸化すると種々の縮環ポルフィリン二量体が見出された。 Cu^{II} -, Ni^{II} - および Pd^{II} - ポルフィリンの酸化はメゾ- β 結合ポルフィリン二量体を経てメゾ- β 縮環ポルフィリン二量体を与え、また、 Cu^{II} - および Ni^{II} - メゾ-メゾ結合ポルフィリン二量体の酸化はメゾ-メゾ β - β 縮環ポルフィリン二量体を経て完全縮環ポルフィリン二量体を与えた。申請者はこれらの縮環ポルフィリン二量体の構造をすべて X-線結晶構造解析により明らかにし、さらに π 共役系がポルフィリン二分子間に拡張した大きな平面構造を構築していることが明らかにした。

完全縮環ポルフィリン二量体の発見に基づき、さらに申請者はメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体の完全縮環化を検討し

た。BAHA によるポルフィリンの酸化による縮環は副反応として生成物の塩素化物を与えるため、分離上の問題から多量体への反応に適用することは困難であった。そこで申請者は $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ の存在下 DDQ によってメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体を酸化したところ高収率で完全縮環体のみが得られるということを発見した。現在、生成物の溶解性などの問題をクリアしつつ、12量体までの合成を成し遂げている。これらの完全縮環ポルフィリン多量体は非常に大きな π 共役構造を反映して、吸収スペクトルが異常に低エネルギー側にシフトし、6-12量体においては、その吸収スペクトルの末端はボルン・オッペンハイマー近似の適用外である赤外領域にまで達することがわかった。これら完全縮環ポルフィリン多量体はその異常なまでに小さな HOMO-LUMO ギャップおよびテープ型の巨大分子という形状を利用して導電性分子ワイヤーなどへの応用を期待できる。

これらの結果は、科学のこれまでの常識を覆す画期的なもので、縮環ポルフィリン多量体という新しい化合物群への簡便な合成ルートが確立できた意義は大きい。

以上のように、申請者は新規縮環ポルフィリン多量体の合成法の確立と構造決定、およびその構造と電子的性質の関係を明らかにした点でその業績は高く評価できる。よって申請者の研究は、博士（理学）の称号に値するものであることを認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野に試問した結果、合格と認めた。