

## (論文内容の要旨)

ポルフィリンの多量体は、ユニットとなるポルフィリンの豊富な $\pi$ 電子、特徴的な吸収特性、中心金属による磁氣的性質など様々な機能をもつ分子である。その中でも、天然系の光アンテナを模したモデル化合物として、あるいは近年大きな注目を集めている $\pi$ 共役拡張機能性分子としての性質は特に興味を集めている。申請者はメゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体、および直接縮環ポルフィリン多量体について構造を1次元から2・3次元へ拡張するという発想のもとで、多量体の合成および物性の解明についての研究を進めてきた。

メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体は分子内で非常に高速な励起エネルギー移動を起こす光エネルギーワイヤーまたは光捕集分子としての性質をもっていることが報告されている。天然の環状光捕集アンテナ複合体構造を模した直接メゾ-メゾ結合環状ポルフィリン多量体(4, 6, 8量体)の合成に成功した。これら分子内では天然アンテナ中の速度に匹敵する超高速分子内励起エネルギー移動が起こっていることを明らかにした。環状8量体をホスト分子として、ピリジルポルフィリンをゲスト分子として用いることで、アンテナ・コアモデル複合体の形成を行った。会合挙動には報告例の少ない負のホモトロピックアロステリック効果が見られることを明らかにした。アンテナのCZ8の光励起によりコアのピリジルポルフィリンへの電子移動起こり、その効率は非常に高いことを示した。

直接縮環ポルフィリン多量体は、特徴的な光学のおよび電子的な性質を持つことから、赤外色素や非線形光学材料、有機導電材料などへの応用が期待される分子である。その構造はこれまで直線型のみが報告されているため、2次元への構造発展を試みた。2次元型直接縮環ポルフィリン多量体として、平面正方形型構造をもつ4量体、L型構造をもつ3量体、T型構造をもつ4量体の合成に成功した。正方形4量体はMCDスペクトルにおいてきわめて珍しい負のファラデーA項を示し、分子軌道計算により正方形4量体が特殊な電子構造を持っていることを明らかにした。特殊な電子構造の要因として分子構造に含まれる平面COT構造に着目し、その環電流効果をしらべることにより $\pi$ 電子的性質を明らかにすることを試みた。ゲスト分子を用いた1:2型複合体の形成を行い、ゲスト分子の $^1\text{H}$  NMRでの化学シフト変化から平面COT構造が反芳香族性を持っていることを明らかにした。

反芳香族性の環電流効果および平面COTの性質はこれまでに研究例がほとんどないことから、正方形4量体と新たなゲスト分子を用いた2:4型複合体を用いて空間的に磁場効果がどのように働くかを詳細に調査することで、四角形4量体全体、平面COT上での環電流効果を明らかにした。結果は理論的な予想に沿うものであり、これまで主に理論的に研究されてきた反芳香族性の磁場効果に対し、実測の例を示すことができた。

四角形4量体の脱メタル(亜鉛)によりフリーベース体を合成し、ポルフィリン環の環内部NHプロトンが大きく低磁場側に観測されることから、各ポルフィリン環は芳香族性を持たないことを明らかにした。フリーベース体から銅錯体を合成し、銅金属間の磁氣的相互作用は、すでに報告されている直接縮環ポルフィリン2量体銅錯体とほぼ同じであることを明らかにした。

四角形4量体、L型3量体、T型4量体の二光子吸収断面積はそれぞれ2750 GM、8700 GM、35700 GMであった。これらの値はいずれも直線型の3, 4量体より小さい値であり、とくに四角形型、L型と直線型の値の差は非常に大きいものであることを示した。この結果より、 $\pi$ 共役系の拡大だけでなく、分子構造(加えて、四角形4量体の場合は $\pi$ 電子構造も)が二光子吸収特性にきわめて大きな影響を与えることを明らかにした。

## (論文審査の結果の要旨)

ポルフィリンの多量体は光機能性あるいは電子機能性分子として注目されている分子群であり、そのなかでも直接結合型ポルフィリン多量体は、励起エネルギー移動や吸収特性において他を凌駕する性質を持っていることが近年明らかになってきている。直接結合ポルフィリン多量体の発展、応用には基礎となる性質の詳細な解明が必要であるが、分子性質に大きな影響を与えると考えられる分子構造・ユニット配列についての検討はこれまで不十分であった。申請者は分子構造と性質の関係に注目し、構造を2・3次元に拡張した直接結合ポルフィリン多量体の合成および性質の解明を行った。

環状構造をもつポルフィリン多量体は天然に存在する環構造の光合成光捕集アンテナモデル分子として近年盛んに合成が試みられている。申請者はすべてのポルフィリンが直接結合された環状構造をもつ多量体を合成し、分子内での超高速励起エネルギー移動を明らかにした。環状8量体をホスト分子に用いることでアンテナ・コア分子モデル複合体の形成を行い、UV-Vis、NMR、理論計算を用いた検討により会合挙動が報告例の少ない負のホモトロピックアロステリック効果を示すことを明らかにした。また、ホストからコアのピリジルポルフィリンへの光誘起電子移動が起こっていることを見だし、電子移動による消光が非常に高効率であることを明らかにした。

次に申請者は直接縮環ポルフィリン多量体の構造発展を試み、正方形4量体の合成に成功した。正方形4量体の異常な電子性質をMCDと理論計算を用いた解析により明らかにした。観測された負のファラデーA項は非常に珍しく、ポルフィリンを骨格とする化合物としては初めての例である。分子の平面化により内部に生じた平面COT構造が反芳香族性環電流を有していることをゲスト分子との複合体形成を用いたNMR実験から明らかにした。空間的な誘起磁場効果は分子の $\pi$ 電子系を理解する上で有用であり、対面型ダイマー複合体を形成させることにより、反芳香族性環電流および複雑な $\pi$ 電子系をもつ化合物における誘起磁場効果を明らかにした。四角形4量体のフリーベース体および銅錯体の合成を行い、フリーベース体ではポルフィリン環が芳香族性を失っていることを明らかにし、構造中の平面COT骨格が影響していることを提案した。また銅錯体では銅金属原子間に反強磁性相互作用が働いていることを明らかにした。

より直線型と2次元拡張型の直接縮環ポルフィリン多量体の性質の違いを明らかにするためL型3量体、T型4量体を合成した。四角形・L型・T型の2次元型の吸収特性、二光子吸収特性は直線型多量体のものと大きく異なることを明らかにし、特に大きな二光子吸収特性をもつ分子の構造には $\pi$ 共役系が1次元に伸張されていることが重要であることを示した。

以上のように、申請者は直接結合ポルフィリン多量体の構造を1次元から2・3次元に発展させることによる物性の変化や新しい物性の発現について明らかにした。これらは分子構造と分子物性という基礎化学の面、および分子の応用発展を目指すときの基盤となる知見という面においてその重要性が評価でき、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。