

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな)	たなか たかゆき
氏 名	田中 隆行
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 24 年 3 月 26 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) Chemistry of Novel Fused Porphyrinoids (新規 π 拡張型縮環ポルフィリノイドの化学)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 大須賀篤弘 教授 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	田中 隆行
論文題目	Chemistry of Novel Fused Porphyrinoids (新規 π 拡張型縮環ポルフィリノイドの化学)		
(論文内容の要旨)			
ポルフィリンテープはポルフィリン同士が2つのβ位と1つのメゾ位で三重に縮環した構造を持つ平面状のポルフィリン多量体である。その大きく広がったπ電子系に起因して、赤外領域にまで及ぶ吸収長波長シフトを示すことや、非常に大きな二光子吸収断面積を示すことから分子エレクトロニクスや非線形光学材料への応用が期待されている。ポルフィリンテープのような“縮環”ポルフィリノイドの開拓は新規機能性分子開発の為の有効な手法であるが、2つ以上の異なる機能性分子を縮環させる、“ハイブリッド型”縮環ポルフィリノイドはその合成手法の煩雑さから未開拓の領域であった。このような背景から申請者は本課題に挑み、ハイブリッド型ポルフィリン多量体を合成する有用な手法を開発し、ハイブリッド型ポルフィリンテープ及びポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープの合成に成功した。			
1. ハイブリッド型ポルフィリンテープの合成と物性			
ポルフィリンテープは従来溶解性を確保するためにかさ高い置換基や長鎖アルキル基を有する置換基が用いられるが、一方でHOMO-LUMOギャップの低下に伴う安定性の低下も問題であった。申請者は新しいポルフィリンテープの設計指針として電子求引性置換基を有し、HOMO準位の低いハイブリッド型ポルフィリンテープを考案し、それらが高い安定性及び溶解性を有することを実証した。またポルフィリンテープ三量体としては初めてX線結晶構造解析にも成功した。そのドナーアクセプター構造に依存して、ハイブリッド三量体における非線形光学特性が向上することも明らかとなった。			
2. ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープの合成と物性			
環拡張ポルフィリン類はポルフィリンよりも環サイズの大きなポルフィリノイドであり、複数の安定な酸化還元状態を有することや、ユニークな錯化挙動を示すことから近年精力的に研究が行われている化合物群である。申請者はポルフィリンとヘキサフィリンのハイブリッド化合物の合成に成功し、更に縮環反応によってハイブリッドテープへと誘導した。その諸物性を測定したところ、吸収スペクトルが1600 nmにまで達する等、異種分子間でも有効にπ共役系が拡張されていることが明らかとなった。更に、ヘキサフィリン側を還元することによって28π電子系へと変換したところ、その全体としての物性も変調し、溶媒効果に依存する弱い反芳香族性を示すことも明らかとなった。			
3. ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープRh錯体の合成と物性			
反芳香族性のポルフィリン類縁体は合成例が稀少で、また小さなHOMO-LUMOギャップを示すなどその物性も注目を浴びている。環拡張ポルフィリン類は酸化還元によって容易に4nπ電子系をとりうるが、その構造が平面骨格に固定化されないと反芳香族性は弱く、しばしば非芳香族性となる。ヘキサフィリンロジウム二核錯体は、その骨格が長方形平面骨格に固定化されることから強い反芳香族性を示すことがわかっており、ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープに対しロジウム錯化を行うことでヘキサフィリン骨格が明確な反芳香族性を示し、かつ芳香族性のポルフィリン部位と縮環したハイブリッド分子を合成し、その物性を明らかにした。			

(論文審査の結果の要旨)

申請者は新規縮環ポルフィリノイドの開発、とりわけ2つの異なる性質を有するポルフィリノイドを縮環させたハイブリッド化合物の合成に取り組んだ。三重縮環ポルフィリン多量体は2001年に開発され、赤外領域にまで及ぶ吸収長波長シフトや巨大な二光子吸収断面積を示すといった興味深い物性が報告されている。これまでこのポルフィリンテープの研究の展開は、単一のポルフィリンユニットを元にした多量化が中心であったが、申請者はハイブリッド化合物への拡張に新規縮環ポルフィリノイドとしての可能性を見出し、ドナーアクセプター型ハイブリッドポルフィリンテープ及び、環拡張ポルフィリンの一種であるヘキサフィリンとポルフィリンのハイブリッドテープを開発し、その物性を明らかにした。

ハイブリッドポルフィリンテープでは、電子求引性置換基の導入によりHOMO準位を下げることで分子全体を安定化し、同時に溶解性を向上させる効果が認められた。二量体、三量体、複核金属錯体と、様々なバリエーションの分子を合成し、そのX線結晶構造を明らかにした。特に三量体の結晶構造は初めての報告である。また、ドナーアクセプター構造によって非線形光学特性が向上することも明らかにした。

ポルフィリン-ヘキサフィリンハイブリッドテープでは、異なる2つの π 共役系分子が三重縮環によって有効に共役され、その吸収スペクトルが1600nmにまで到達することを明らかにした。また、環拡張ポルフィリンのユニークな性質を利用して、酸化還元による π 共役系のスイッチングや特殊な錯体形成へと展開した。[28]ヘキサフィリンは近年になってメビウス芳香族性の寄与が認められた $4n\pi$ 系芳香族化合物であるが、このハイブリッドテープにおいては、三重縮環構造によって骨格がある程度固定化され、極性溶媒中では反芳香族性の寄与が大きくなることを吸収スペクトルやNMRスペクトルの結果から解明した。その構造をロジウム錯化によって完全に固定化することで、[28]ヘキサフィリン部位を完全に反芳香族性とすることにも成功しており、構造・光化学的特性・電気化学的特性といった各種物性を明らかにした。

以上のように、申請者はこれまでに合成が困難であったハイブリッド型の π 拡張型縮環ポルフィリノイドの開発に成功し、X線結晶構造を含む各種物性を明らかにしたことにより、縮環ポルフィリノイドの本質の解明とその応用・展開に大きく貢献した。よって、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24年1月17日、論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。