

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要旨 Dissertation Summary

氏名 (Name) 田川 和成

論文名: π 電子系オリゴマーの共役経路と電子構造に関する研究
(Dissertation Title)

π 電子系の研究において中心的な存在であるポルフィリンは、4つの含窒素5員環がメチン炭素を介して環状につながった18 π 電子系芳香族化合物である。この母骨格からなるポルフィリン類は天然にも数多く見出され、生体活動に重要な役割を担っている。近年では有機合成的手法を用いて、構造をコントロール・改変したポルフィリン類の研究が盛んに行われ、触媒、生体プローブ、太陽電池材料など多方面へと応用されている。このポルフィリン類における芳香族的性質の制御や解明は、広い分野への貢献が期待される。

以上の背景のもと、架橋部がベンゼン、ナフタレン、アントラセンからなる共平面ポルフィリンダイマーの電子構造の比較、ベンゼン架橋チアポルフィリンダイマーの合成と物性、チアポルフィリンとベンゾチアポルフィリンのプロトン化挙動、芳香族求核置換反応を用いたマクロ環の合成について、第2章から第5章にかけて、4つのテーマに分けて述べている。以下、それぞれの章の概要を述べる。

第2章 架橋部がナフタレン、アントラセンからなる共平面ポルフィリンダイマーを逆Diels-Alder反応を利用することにより合成し、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン架橋ポルフィリンダイマーの3種類の構造について比較した。その結果、それぞれにおいて励起子相互作用によるSoret帯の大きな分裂が観測された。Q帯は、2つの吸収帯が観測された。そのうち一つのQ帯は、リンカー部位をベンゼン、ナフタレン、アントラセンと伸長するに従って長波長シフトした。計算によりポルフィリンのHOMO-1である a_{1u} 軌道と、一つのLUMOの e_g 軌道がリンカー部位と相互作用することが明らかになった。また、この相互作用によるLUMOエネルギーレベルの低下は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセンの順に大きくなり、Q帯の長波長シフトの原因であることを明らかにした。

第3章 チアポルフィリンは中心水素原子の互変異性を無視することができ、共役経路が固定される。このことを利用して、ベンゼン架橋ポルフィリンダイマーよりもリンカー部位との相互作用が大きいことが予想されるベンゼン架橋チアポルフィリンダイマーを設計し、合成した。吸収スペクトルの比較により、既知のポルフィリンダイマーとは明らかに異なる電子構造であり、最長吸収波長の長波長シフトが観測され、効果的なエネルギーギャップの縮小が観測された。

第4章 フリーベースポルフィリンの芳香族性は、18原子上の18 π 電子上の環状共役に由来する事が知られている。プロトン化されたポルフィリンにおいても芳香族性は維持されるものの、これ

までにプロトン化体における 18π 電子系の共役経路を考察した例はほとんどない。チアポルフィリンでは、ポルフィリンと似通った電子構造を持ちながら、中心水素原子の互変異性化が妨げられるため、プロトン化体の構造等の解析が行いやすいと予想される。そのため、チアポルフィリンにおけるプロトン化挙動と、プロトン化体の芳香族性を見積った。単結晶X線構造解析により、チアポルフィリンのモノプロトン化体、ジプロトン化体それぞれの構造が明らかになり、それぞれの中心水素の配置まで決定することができた。NMR、量子化学計算結果から、モノプロトン化体では19原子上 18π 電子系、ジプロトン化体では20原子上 18π 電子系の共役経路の寄与が大きいことが明らかになった。

第5章では、シクラセン状分子の合成に向けたマクロ環化合物の合成を行った。形状が制御され、堅牢な構造のマクロ環化合物は、ガス吸蔵や分離、分子認識など様々な分野への応用が展開されている物質である。有機化合物合成の分野では、カップリング反応を駆使することで堅牢な環状構造体が勢力的に合成されている。本章では環状構造の構成単位としてビスクロオクタジエン環を架橋部位としたジピロールを選び、ピロールとヘキサフルオロベンゼンのパラ位選択的芳香族求核置換反応を利用し、マクロ環構築反応を行った。その結果、菱形のマクロ環化合物が得られ、X線結晶構造解析により、その構造の詳細が明らかになった。このマクロ環化合物はパーフルオロフェニレンにより架橋されているため、さらなる置換基の導入や、共役の拡張が可能であると考えられる。更に、BCOD環の逆Diels-Alder反応によりシクラセン状分子を合成できる可能性がある点で興味深い。

以上、本論文では π 電子系オリゴマーの連結様式の調節により電子構造に与える影響を明らかにすると共に、チアポルフィリンモノマーのプロトン化と芳香族性の関連を明らかにした。また、シクラセン状分子の合成に向けたマクロ環化合物の合成にも成功した。