

氏名	三枝 優太
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	博甲第 8024 号
学位授与年月日	平成 29 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Synthesis and Physical Properties of Porphyrins Having Five-Membered Fused Rings at the Periphery (外周部に五員環縮環構造を有するポルフィリン誘導体の合成と物性)

主査	筑波大学教授	工学博士	小島隆彦
副査	筑波大学教授	工学博士	鍋島達弥
副査	筑波大学教授	理学博士	大塩寛紀
副査	名古屋大学教授	博士(工学)	忍久保洋

## 論 文 の 要 旨

本博士論文は、新規縮環ポルフィリン誘導体の合成法を開発し、得られたポルフィリン誘導体の光化学的、電気化学的性質を明らかにするとともに、縮環ポルフィリン誘導体の特徴的な分子構造を利用して、非線型光学材料への応用や、分子認識への展開など、多岐にわたる興味深い研究を記述している。

第二章では、簡便に調製可能な前駆体から、高効率に縮環構造の形成が可能な反応を開発し、その反応を基に、縮環数が1~4まで異なる縮環ポルフィリン誘導体を、それぞれ合成していた。また縮環数に応じて変化する吸収帯の長波長シフトや、HOMO-LUMO ギャップの減少などの特徴を明らかにしている。特に五員環縮環構造の形成が、ポルフィリンの HOMO 準位の上昇よりも、LUMO 準位を大きく低下させることで、HOMO-LUMO ギャップが減少することを明らかにしている。さらに本研究で合成した縮環ポルフィリンでは、縮環構造の形成によって、電子構造に対する反芳香族性の寄与が増大し、分子全体の芳香族性が減少することを、<sup>1</sup>H NMR 測定などにより確かめている。

第三章では、縮環アリアル部位のパラ位に置換基を導入した四重縮環ポルフィリン-亜鉛(II)錯体を合成し、その光化学的性質や電気化学的性質に対する置換基の影響を検討している。その結果、同様の置換基をメソ位アリアル部位に導入した、テトラフェニルポルフィリン-亜鉛(II)錯体に比べて、大きく置換基効果を受けることを明らかにしている。例えば、四重縮環ポルフィリンの第一酸化電位に対して Hammett プロットを作成すると直線関係を示し、その傾き( $\rho$ )は、テトラフェニルポルフィリン-亜鉛(II)錯体に比べて、約 2.5 倍大きいことを明らかにしている。

第四章では、四重縮環ポルフィリン-亜鉛(II)錯体の縮環していないピロールのベータ位に置換基を導入し、置換基効果を検討している。その結果、光化学的および電気化学的性質だけでなく、四重縮環が

ルフィリンの構造や、中心金属のルイス酸性に対しても、置換基が大きく影響を与えることを明らかにしている。特に、テトラブロモ化した四重縮環ポルフィリンは、結晶中で、ポルフィリンの1つのピロール窒素が、中心の亜鉛(II)から解離して、もう一分子のポルフィリンの亜鉛(II)中心に配位子し、二量体構造を形成していることを報告している。さらにその二量体構造は、非配位性溶媒中では、保持されていることを明らかにしている。

第五章では、縮環ポルフィリンのフリーベース体のプロトン化挙動について検討していた。その結果、四重縮環ポルフィリンのフリーベース体は、その縮環構造の剛直性により、ジクロロメタン中で逐次的なプロトン化挙動を示すことを明らかにしている。またモノプロトン化体の1電子還元種を生成し、その ESR スペクトル測定から、モノプロトン化に基づく非対称な電子構造を明らかにしている。

第六章では、縮環構造の形成が、ポルフィリン内部の NH プロトンの互変異性に、どのような影響を与えるかを検討している。まずそのために、縮環していないベータ位にメチル基を導入した非対称な四重縮環ポルフィリンのフリーベース体の合成について述べている。<sup>1</sup>H NMR 測定を行うと、得られた非対称な縮環ポルフィリンの2つのピロールの NH プロトンのシグナルは、293 K 以下で明瞭な分裂を示していた。この内部 NH のシグナル形状に対する線形解析により、プロトンの移動速度を求めている。その結果、四重縮環ポルフィリンの内部 NH の互変異性の反応速度は、テトラフェニルポルフィリンに比べて小さいことが明らかにしている。

第七章では、五員環縮環構造をもつ四重縮環ポルフィリンの縮環したメソ位アリアル部位に対して、対角の関係になるような位置に、電子供与性および電子求引性基を、それぞれ導入した誘導体の合成と、キャラクターゼーションについて述べている。このプッシュ-プル型の四重縮環ポルフィリン誘導体は、800 nm 付近に CT 遷移に由来する吸収帯を示すことを明らかにしている。また同様の置換基を導入したプッシュ-プル型のテトラフェニルポルフィリン誘導体と比較すると、縮環構造の形成によって、非線型光学効果の大きさを示す分子超分極率が、約 240 倍も大きく向上することを明らかにしている。

第八章では、四重縮環ポルフィリンの亜鉛(II)錯体と、フラレン類との溶液中における超分子構造の形成について述べている。まず四重縮環ポルフィリン-亜鉛(II)錯体は、中心の亜鉛に対するピリジンの軸配位により、ドーム型の歪みを生じることを、X 線結晶構造解析などにより明らかにしている。このピリジンが配位した四重縮環ポルフィリン-亜鉛(II)錯体は、ドーム型に歪んだ曲面構造のために、フラレンと強い相互作用を示し、ポルフィリン単量体としては初めて、溶液中においてもフラレンとの超分子会合体を形成することを明らかにしている。またドーム型の四重縮環ポルフィリンと球状のフラレンは、曲面が符合した $\pi$ - $\pi$ 相互作用だけでなく、メチル基のオルト位メチル基によるフラレンとの C-H/ $\pi$ 相互作用などの相互作用によって安定な会合体を形成していることを示している。

本博士論文を通して、ポルフィリンの外周部に形成された五員環縮環構造が、ポルフィリンの電子構造に与える影響を明らかにし、五員環縮環構造の導入により、近赤外領域の吸収帯の発現や、LUMO 準位の低エネルギー化などの特性を付与できる事を示している。さらに簡便な縮環構造形成法の開発により、特徴的な分子構造を生かした超分子構造の形成や、分子内の狙った位置への置換基の導入を利用した非線型光学応答などの機能性の開発など、従来のポルフィリン誘導体や、縮環ポルフィリン誘導体では達成できなかった特徴を示すこと、縮環構造導入の有効性を示すことに成功している。本研究で明らかになった、五員環縮環構造導入によって得られる分子の特徴的な構造や、狙った位置への置換基の

導入のしやすさ、光化学的および電気化学的特徴を生かし、低エネルギーの光で動作する種々の有機分子デバイスへと発展させられると期待できる内容である。

## 審 査 の 要 旨

〔批評〕

博士論文自体については、新規な四重縮環ポルフィリン(QFP)の合成法の確立に始まり、その構造と性質についての詳細な議論、四重縮環ポルフィリンの超分子化学や非線型光学材料への応用を含めて、内容、質ともに問題ないレベルにあると思われる。第二章、第三章、第五章、第八章の内容については、すでに国際的な学術雑誌において4報の論文として公表しており、十分に高いレベルの研究であることが認められた。

審査会では活発な質疑応答が行われ、それぞれの審査員からの質問に対して、三枝氏は資料を示しながら概ね丁寧かつ的確に答えていた。一方、プレゼンテーションについては、既報の二重縮環ポルフィリンについて、もっとしっかり言及する必要があるとの指摘を受けた。主な質疑応答を以下に報告する。

「縮環によって HOMO-LUMO ギャップをどの程度小さくできるか？」という問いに対して、「あまり小さくすると酸素に対する安定性が低くなるので、限界がある」という議論があった。「なぜ中心金属に亜鉛を用いたのか？」という問いについて、「合成の都合上亜鉛を用いたが、五章で述べたように、酸で処理してフリーベース体が得られるので、中心金属は変換することができる」と回答した。実際、当研究室で、鉄及びコバルトを中心金属とする四重縮環ポルフィリン錯体の合成とキャラクタリゼーションが行われている。「なぜ LUMO だけが縮環の影響を受けるのか？」という問いに対して、「縮環によって形成されるシクロペンタジェニル骨格が、電子受容性が高いためである」という的確な回答をした。「なぜプロトン化が逐次的に進行するのか？」という問いに対して、構造変化の影響を DFT 計算の結果を踏まえて的確に説明した。四重縮環ポルフィリンのモノプロトン化体の1電子還元種の ESR スペクトルに関する議論において、その電子構造の非対称性を DFT 計算とスペクトルのシミュレーションから的確に説明していた。「フラーレンと ZnQFP 錯体との間で、電荷移動(CT)吸収帯は観測されるか？」という問いに対して、「CT 吸収帯と帰属している吸収帯に、フラーレンの添加に伴って新たな吸収が現れるが、強度は弱い。これは、これまでに報告されたポルフィリン-フラーレン会合体にも同様に見られるものである」と回答した。また、「QFP の亜鉛との錯形成は強いのか？」という問いに対して、「亜鉛の配位は通常のポルフィリンに比べて弱いが、そのため亜鉛のルイス酸性が強まり、軸配位子の結合は強まる」と回答した。「QFP のドーム型ひずみを軸配位子の結合によって制御できるか？」という問いに対して、「現在のところ、ひずみの制御要因は明らかになっていない」と回答した。また、「この四重縮環ポルフィリン分子でしかできないことは何か？」については、プロトン化について、二重縮環ポルフィリンでも逐次的なプロトン化が観測できるが、モノプロトン化体の単離は難しい、との回答を行った。「段階的なプロトン化が進行する要因として、平面構造の剛直性を挙げていたが、それは一般的に剛直なポルフィリン分子なら段階的なプロトン化が起こるか？」という問いに対して、「剛直なポルフィリン分子におけるプロトン化挙動は報告されていないが、本研究の結果から、おそらくそうだと思う」と回答した。NLO の議論については、比較対象の選択に疑問があるとのコメントを得た。「フラーレンとの超分子形成について、軸配位ピリジンは必要か？」という問いに対して、「ピリジ

ンがなくても相互作用は認められるが、ZnQFP 同士の会合が認められたため、正確な会合定数の決定が困難になるので、ピリジン配位 ZnQFP を出発点として議論した」と回答した。「ZnQFP-ピリジン錯体によるフラーレンとの会合において、適当な酸を用いてピリジンを解離させるとフラーレンが沈殿するか？」という問いに対しては、現在のところ、ピリジンを解離させるような酸を添加すると、亜鉛が QFP から解離してしまう」と回答した。「モノプロトン化体における非対称性は、モノプロトン化によって軌道の縮重が解けて、安定化が起こるためか」という議論があったが、そのような観点からの考察は行っておらず、有意義な示唆を得たと言える。

これらの各論的な質疑のほかにも、研究の展望に関する質疑があった。まず、「なぜフラーレン類をゲスト分子として選んだか？」という問いについて、「亜鉛中心を架橋配位子によって連結し、一次元の光導電性超分子への展開が期待される」という回答を行った。また、ZnQFP 錯体の化学について今後の展開はどう考えているか？」という問いについて、ジメチルホルムアミドの加水分解を触媒することがわかっているので、ルイス酸触媒としての展開が期待できる。また、フラーレン類との超分子形成によりドーム型ひずみを誘起することにより、さらに強いルイス酸触媒系が構築できるのではないか」という回答を行った。

以上のように、三枝氏は答えられる質問には概ねしっかりと答えしており、十分なポテンシャルを有するものと判断された。

#### 〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

#### 〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。