

Studies on synthesis, structure, and optical properties of tetrathiaporphyrin and isophlorin derivatives

ミシュラ, ビジェイ ラクシュミ

<https://hdl.handle.net/2324/1500501>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

氏 名	ビージェイ ラクシュミ ミシュラ			
論 文 名	Studies on synthesis, structure, and optical properties of tetrathiaporphyrin and isophlorin derivatives (テトラチアポルフィリン及びイソフロリン誘導体の合成、構造、並びに光学的性質に関する研究)			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	新名主 輝男
	副 査	九州大学	准教授	谷 文都
	副 査	九州大学	准教授	伊藤 芳雄
	副 査	山口大学	教授	村藤 俊宏

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

4個の窒素原子が完全に他のヘテロ原子に置換された最初の 18π 電子系ポルフィリンとして、テトラオキサポルフィリンジアニオン O_4P^{2+} **1** 及びテトラチアポルフィリンジアニオン S_4P^{2+} **2** が Vogel らにより合成され、それらの構造と吸収スペクトルが報告された。申請者の研究室では、より安定な 5,10,15,20-テトラフェニル-21,22,23,24-テトラチアポルフィリンジアニオン **3** ($S_4TPP^{2+} \cdot 2ClO_4^-$) が合成され、その構造並びに吸収スペクトル及び磁気円偏光二色性(MCD)スペクトルを基にした電子構造について報告されている。この化合物は CH_2Cl_2 中、Q 帯領域の 948 及び 733 nm に幅広い吸収帯と B 帯領域の 491 nm により強度の大きな吸収帯を示し、それぞれの吸収帯は MCD スペクトルでは pseudo-A 項に帰属される。一方、最近、 20π 電子系のイソフロリン(isophlorin)と呼ばれる N,N'-ジヒドロポルフィリンに興味を持たれている。ポルフィリン (18π)-イソフロリン (20π) 酸化還元系は Vogel らにより提唱され、最初のイソフロリンとして 21,22,23,24-テトラメチルオクタエチルポルフィリン **5** が彼らにより合成されている。イソフロリン **5** は固体中では非平面構造を取っており、その吸収スペクトルは 356 nm の吸収極大と 516 nm に肩吸収を示し、 18π 電子系ポルフィリンジアニオン (**2**, **3**) とは異なる吸収帯を示す。申請者の研究室では、イソフロリン誘導体として 5,10,15,20-テトラキス(ペンタフルオロフェニル)-21,22,23,24-テトラチアイソフロリン ($S_4F_{20}TPP$, **6**) が合成され、その分子構造と電子構造が詳細に解析されている。イソフロリン誘導体の吸収及び MCD スペクトルの特徴は、B 帯領域に現れる一本の強度の強い吸収帯と Q 帯領域の弱い末端吸収、並びに強度の弱い Faraday B 項である。

本申請者は、テトラチアイソフロリン **6** のチオフェン環の酸化反応を行ってその反応性を調べるとともに、酸化反応生成物の構造と電子構造を詳細に解析する事にした。申請者はテトラチアイソフロリン **6** を低温でジメチルジオキシランと反応させ、酸化生成物を高速液体クロマトグラフ(C18 column, CH_3CN)で分離・精製し、室温でも安定なテトラチアイソフロリンジオキソド ($S_4F_{20}TPPO_2$ **7**) を単離した。各種スペクトルデータを基に構造を推定し、最終的に単結晶 X線構造解析により構造を確認した。**7** は固体状態では、チオフェン 1-オキソドの硫黄原子が 4 個のメソ位炭素で形成される平面の上下に位置した非平面構造を取る。この化合物の酸化還元電位測定の結果、**6** に比較して HOMO のエネルギー順位は大きく低下するが、LUMO のエネルギー順位は変化しない事が分かり、これは **7** の吸収帯が **6** に比較して短波長シフト(348 nm)している事と一致している。**7** は、346 及び

276 nm に幅広い吸収帯と 650 nm に至る弱い末端吸収を示す。長波長領域に至る弱い吸収帯と短波長領域の一本もしくは二本の強い吸収帯は $4n\pi$ 非芳香族系の特徴であり、**7** は **6** と同様に $4n\pi$ であると考えられる。**7** の MCD スペクトルは、分子の対称性が低い事から全て Faraday *B* 項を示した。イソフロリンジオキシド **7** のスペクトルを Michl's 4N-perimeter model で解析して吸収帯の詳細な帰属を行った。興味ある事に、**7** では、チオフェン 1-オキシドに由来する新しい分子軌道が現れている。nuclear induced chemical shift の計算結果及び ^1H NMR データ、並びに MCD スペクトルの分析結果から、**7** は $4n\pi$ 非芳香族系であると結論された。

本申請者は、もう一つの酸化反応生成物も単離し、各種スペクトルデータに基づき-S-O-O-O-S-部位を有するテトラチアイソフロリントリオキシド **8** であると推定している。このようなトリオキシド構造は例が無く今後の研究が待たれる。今後の課題としては、イソフロリン **6** の収率の改善が求められる。

本研究において、イソフロリン **6** の酸化反応により室温で安定なテトラチアイソフロリンジオキシド **7** 及びトリオキシド **8** が生成する事が初めて明らかになるとともに、**7** の構造及び詳細な電子構造が明らかにされた。本研究により、硫黄原子を含むポルフィリンやイソフロリン類の酸化反応に関する研究が促進され、異常な構造を有する酸化反応生成物が発見される事が期待される。

以上の結果は、構造有機化学、ポルフィリン化学、並びに物理有機化学の分野において価値のある業績と認められる。

よって、本研究者は博士（理学）の学位を受ける資格があるものと認める。