



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Construction of Three-Dimensionally Oriented Redox-Active $\pi$ -Conjugated Systems   |
| Author(s)    | 齊藤, 香織  |
| Citation     | 大阪大学, 2002, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/44297">https://hdl.handle.net/11094/44297</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |   |
|---------------|---|
| 氏 名           | さい とう か おり<br>齊 藤 香 織   |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 7 2 0 9 号   |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 14 年 5 月 24 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>工学研究科物質化学専攻   |
| 学 位 論 文 名     | Construction of Three-Dimensionally Oriented Redox-Active $\pi$ -Conjugated Systems<br>(三次元的に配向規制されたレドックス活性 $\pi$ 共役系の構築)           |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 平尾 俊一<br><br>(副査)<br>教 授 城田 靖彦    教 授 甲斐 泰    教 授 大島 巧<br>教 授 野島 正朋    教 授 小松 満男    教 授 新原 皓一<br>教 授 田川 精一    教 授 町田 憲一 |

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 $\pi$  共役分子鎖を三次元的に配向規制した新規レドックス活性  $\pi$  共役系の構築に関するものであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示した。

第 1 章では、レドックス活性および光活性な環状分子であるポルフィリンに 4 本の  $\pi$  共役鎖を三次元的に導入した分子を合成し、それらの構造について分光学的に詳細に検討した。さらに、電子状態、レドックス挙動を検討したところ、 $\pi$  共役系鎖からポルフィリンへの分子内光誘起電子移動が起こることが明らかとなった。

第 2 章では、より高次に構造規制されたレドックス活性  $\pi$  共役系を構築することを目的とし、第一章で合成したポルフィリン誘導体の亜鉛錯体と架橋配位子との錯形成挙動を分光学的に観測し、サンドイッチ型二量体錯体が形成されることを明らかにした。

第 3 章では、三次元的な大環状構造を有するカリックスアレーンを土台として 4 本の  $\pi$  共役鎖を導入した分子を合成し、それらの構造、電子状態、レドックス挙動を分光学的、電気化学的に詳細に検討した。電気化学的および化学的に  $\pi$  共役鎖の酸化状態を変換することによって、 $\pi$  共役鎖どうしでの電子的相互作用が見出された。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べるとともに、 $\pi$  共役分子鎖を三次元的に配向規制して機能性分子に導入した新規レドックス活性  $\pi$  共役システムの特徴や機能について総合的に概論した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、レドックス活性な  $\pi$  共役系高分子のオリゴマー分子鎖を三次元的に配列、配向して機能性分子に導入した新規レドックス活性  $\pi$  共役系の構築を目的としたものであり、それぞれの機能性分子の特性に対応した種々のレドックス活性  $\pi$  共役系の合成に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

- (1) レドックス活性および光活性な環状分子であるポルフィリンに4本の $\pi$ 共役鎖を三次元的に導入した分子の合成に成功している。メソ置換テトラナフチルポルフィリンに特有なアトロプ異性を活用することによって、 $\pi$ 共役鎖をポルフィリンへ種々の配向で選択的に導入することが可能であることを示している。
- (2)  $\pi$ 共役鎖を導入したポルフィリンのアトロプ異性体どうしでは、 $\pi$ 共役鎖の配向の違いにより $\pi$ 共役鎖自身やポルフィリンのコンホメーション、また $\pi$ 共役鎖とポルフィリン部分との位置関係が大きく異なることが分光学的に示されている。
- (3) これらの分子では、ポルフィリンと三次元的に導入した $\pi$ 共役鎖との電子的相互作用が示され、また、ポルフィリンの光励起時における $\pi$ 共役鎖からポルフィリンへの分子内電子移動が起こることが見出されている。
- (4) 金属ポルフィリンへの配位子の軸配位による組織化を利用して、 $\pi$ 共役鎖を三次元的に導入した亜鉛ポルフィリンと架橋配位子との錯形成を検討し、サンドイッチ型二量体錯体が形成されることを明らかにしている。この配位によって、三次元的に配向規制された $\pi$ 共役系をさらに組織化し、より高次の構造規制を行なうことができることが示されている。
- (5) カリックスアレーンの三次元的大環状構造を利用して、これに4本の $\pi$ 共役系鎖をアミド結合によって導入した分子を合成している。アミド結合部位での分子内水素結合が観測され、 $\pi$ 共役分子鎖はより方向づけられていることが見出されている。
- (6) これらの分子のサイクリックボルタンメトリーの測定や酸化剤との反応を行なうことにより、 $\pi$ 共役鎖部分は電気化学的および化学的に酸化状態を変換できることが示されている。
- (7) それぞれの酸化過程における電子状態について、サイクリックボルタンメトリー、吸収スペクトル、ESRスペクトルなどで検討した結果、種々の酸化状態において分子内の $\pi$ 共役鎖間での電子的相互作用を明らかにしている。

以上のように、本論文では、レドックス活性な $\pi$ 共役系分子鎖を三次元的に配向を規制し機能性分子に導入した新規レドックス活性 $\pi$ 共役系を構築するという概念のもとに、機能性環状分子を土台として用い複数の $\pi$ 共役系分子鎖を配向させて導入した分子を合成している。さらに、それらの分子について分光学的、電気化学的に構造論を展開するとともに電子状態、レドックス挙動を詳細に検討している。その結果、それぞれの土台分子の持つ特性に応じて、三次元的な配置、配列に基づいた電子的特性が観測された。本論文において得られた結果は、 $\pi$ 共役系分子を次元的に配置、配列させて機能性分子と融合させることによって、その構造に基づいた機能を生み出すことができる可能性を明らかにしており、化学の分野だけでなく新規な電子材料開発の分野における基礎研究に対し重要な知見を与えるものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。