

Summary of Doctoral Thesis

Title of Doctoral Thesis: Synthesis, Coordination and Properties of Porphyrins with Various Vinylene-Bridges and Porphyrin Nanobelt (様々なビニレン架橋部位を持つ共役拡張ポルフィリンとポルフィリンナノベルトの合成と物性)

Name: Xue, Songlin

Summary of Doctoral Thesis: Porphyrins show potential applications in many fields, such as photodynamic therapy, catalytic abilities, dye-sensitized solar cell, organic photovoltaic, anion recognition and magnetic resonance imaging. Therefore, the author aims to develop novel porphyrins and porphyrin-based nanobelts for more potential applications. The properties and characters of obtained porphyrins molecules were investigated with molecular conformations, aromaticity, optical and electronic properties, coordination behavior and supramolecular assembly.

Porphyrins with various vinylene-bridges and their complexes were prepared by condensation and coordination reactions. The obtained porphyrins as multi-dipyrin ligands can work to form multi-nuclear metal complexes with various conformations and electronic properties. Metalation and demetalation processes lead to transformations between non-aromatic hexaphyrin (2.1.2.1.2.1) with diphenyl vinylene-bridges and aromatic copper complexes accompany with the *trans*-/*cis*-isomerization. The planar [30]hexaphyrin(2.1.2.1.2.1) with vinylene-bridges as expanded conjugated ring produce tri-nuclear metal complex. Hexaphyrin (2.1.2.1.2.1) with dimethyl vinylene-bridges can work to form BODIPY macrocycles through three reaction conditions. Among BODIPY macrocycles, mono-/bis-boron complexes are no emission spectra because of ICT character. The porphyrin(2.1.2.1)-based nanobelt can capture two C₆₀ molecules and can be stabilized multi-cationic and anionic states.

The findings of investigative projects will be useful for developing new porphyrins to investigate conformations, aromaticity, optical properties, electronic properties and coordination abilities. The larger porphyrin(2.1.2.1)-based nanobelts and their metal complexes are expected to be platforms to dig the properties of hourglass-shaped porphyrin(2.1.2.1)-based nanobelts.

氏 名	Xue Songlin
-----	-------------

(論文審査結果の要旨)

本論文は、様々なビニレン架橋部位をもつ共役拡張ポルフィリンおよびその金属錯体の分子構造と芳香族性、分光・電子特性との関連を解明する研究である。また、ポルフィリン(2.1.2.1)骨格を含むポルフィリンナノベルトの合成法とフラーレンとの錯体形成についての研究も行われた。これまでに報告されている多くのポルフィリン誘導体は各メゾ位が1つのメチン炭素であり、2つ以上の炭素をメゾ位にもつ誘導体はほとんど報告されていない。本研究では、ビニレン架橋部位を含むポルフィリンに着目し、合成法の開発および構造と機能の関連の解明を目指して研究が行われた。

本論文の2章では、ジフェニル-ジピロリルエタンを用いてジフェニルビニレン架橋共役拡張ポルフィリンの合成を行った。単結晶 X 線構造解析から、合成したポルフィリン、ヘキサフィリン、オクタフィリンは、非平面型の構造であることを明らかにした。また、これらの共役拡張ポルフィリンの金属錯体の合成を行ったところ、ヘキサフィリンの亜鉛および銅錯体が得られ、亜鉛錯体はフリーベース体と同様の非平面型の非芳香族分子であったのに対し、銅錯体では8の字型の構造へと変化し、芳香族性を示すことを明らかにした。

3章では、ジピロリルエタンを用いた、[30]ヘキサフィリン(2.1.2.1.2.1)の合成を行った。[30]ヘキサフィリン(2.1.2.1.2.1)は高い平面性を有し、芳香族性を示した。また、ヘキサフィリンとして初めて、ロジウム三核錯体の合成に成功した。

4章では、ジメチルビニレン架橋ヘキサフィリンから環状のBODIPYの合成を行った。ホウ素化の条件を検討することで、5種類の環状BODIPYの合成に成功し、その結晶構造を明らかにした。また、トリホウ素錯体からは蛍光が観測されたのに対し、モノおよびビスホウ素錯体からは蛍光が観測されなかった。DFT計算の結果から、分子内電荷移動によってモノおよびビスホウ素錯体では蛍光が消光されていることを明らかにした。

5章では、テトラピロリルベンゼンを用いたポルフィリンナノベルトの合成を行った。得られたポルフィリンナノベルトは、2つの凹型の空孔を持ち、フラーレン C₆₀と 1:2の錯体を形成することを明らかにした。

以上、本論文では、1,2-ジピロリルエタン誘導体から様々なビニレン架橋部位をもつ共役拡張ポルフィリン合成法を確立した。また、フラーレン C₆₀との包括錯体を形成可能なポルフィリンナノベルトの新たな合成法の開発にも成功した。本博士論文で得られた知見は、新たな構造や機能を持つ共役拡張ポルフィリンを合成・設計および分子構造と物性の関連を明らかにするために有効である。よって審査員一同は本論文が博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。