

氏名	すずきまさあき 鈴木優章
学位(専攻分野)	博士(理学)
学位記番号	理博第3149号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Chemistry of <i>meso</i> -Aryl Substituted Hexaphyrins (1. 1. 1. 1. 1.) (メゾアリール置換ヘキサフィリン (1. 1. 1. 1. 1.) の化学)
論文調査委員	(主査) 教授 大須賀篤弘 教授 林 民生 教授 丸岡啓二

論文内容の要旨

環拡張ポルフィリン類は、その大きな環構造に起因する特徴的な反応性や錯化挙動を示すことが知られている。中でもヘキサフィリンは、剛直な構造や芳香族性からポルフィリンに最も近い高次同族体とみなすことができる興味深い分子である。近年、高い非線形光学特性を持つことも明らかとなり、ヘキサフィリン誘導体の合成法の開発やその化学反応性や物性の解明が求められていた。申請者は、独自に開発した合成法により新規なヘキサフィリンを合成し、基本的な構造物性や反応性の開拓に関する検討を行った。

メゾアリール置換ヘキサフィリン酸化体のマクロ環構造は Type-I と Type-II に大別できる。Type-II 型メゾアリール置換ヘキサフィリンのキャタピラーモーション異性化反応は分子の安定性に大きく関わっており、より電子不足なアリール基を長辺側へ、より立体障害の小さいアリール基を短辺側へと移動させて安定性を高めていることを明らかにした。この異性化反応を介して、複数の異性体が平衡にあることも示し、その活性化エネルギーの算出も行った。異性体間の平衡比は、アリール置換基の立体障害が均一の場合はその電子的な性質によって決まることもわかった。一方、還元体においてはその傾向は逆転した。

その後、Type-II 型構造は、短辺側のアリール置換基の立体障害の大きさによって保たれていることを明らかにした。即ち、短辺側のアリール基をチエニル基のように立体的に小さくすることにより、Type-I 構造へと変化することを確認した。この構造は、より歪みの解消された本来の基本骨格に近いと考えられる。両者の相互変換のエネルギー障壁や相対的な安定性も置換基の立体障害によって決定される。さらに、Type-I 構造体にパラジウム塩を作用させることにより、速やかにチエニル基の CH 結合が活性化され、メゾチエニル基とコアの窒素原子を用いた新しい配位形式を与えることも明らかにした。

申請者は、メゾアリール置換ヘキサフィリンの極めて特異的な反応性を幾つか見出した。そのひとつが骨格転位反応である。ピリジン中で塩化第一銅を作用させることによって得られた銅錯体は N 混乱ヘキサフィリンのそれであり、二つのピロール環の α , α' 結合が解離、 α , β' 結合を形成、 α' 位の酸素化が同時に起こっていることを明らかにした。この反応は脱気条件下では進行せず、空気中の酸素がトリガーとなって始まり、さらに系中の水から酸素を取り込んでいることがわかった。その他、メゾ位にエチニル基を導入したヘキサフィリンに対しては、分子内架橋反応を形成することを見出した。この反応は、Type-I 構造様の中間体において不飽和結合同士が接近した配置を取ることによって引き起こされると考えられる。Type-II 構造中で短辺側二箇所がエチニル基で置換されたものはビニレン架橋を形成し、一箇所がエチニル基、もう一箇所がフェニル基のものはインデン骨格を形成した。ビニレン架橋体は、酸化還元過程で、定量的な芳香族—反芳香族のスイッチングが可能であり、その骨格はアヌレノアヌレンとみなすこともできる。芳香族性を示す酸化体は形式上、合成の非常に困難な [16]アヌレノ[16]アヌレンと見ることもでき、今後、芳香族性の研究に重要な情報を提供することが期待される。インデン架橋体は、共役系が sp^3 炭素によって分断されているが、分子の左右でそれぞれ1価、2価のリガンド部位を有し

ている。そのため、銅イオンを作用させることによって容易に Cu(I)-Cu(II)混合原子価錯体を与えた。この錯体を SQUID による磁化率測定にかけたところ、分子全体でスピンの $S=1/2$ に相当する結果が得られ、混合原子価状態が確かめられた。

論文審査の結果の要旨

環拡張ポルフィリン類は、その大きな環構造に起因する特徴的な反応性や錯化挙動を示すことが知られている。中でもヘキサフィリンは、剛直な構造や芳香族性からポルフィリンに最も近い高次同族体とみなすことができる興味深い分子である。近年、高い非線形光学特性を持つことも明らかとなり、ヘキサフィリン誘導体の合成法の開発やその化学反応性や物性の解明が求められていた。申請者は、独自に開発した合成法により新規なヘキサフィリンを合成し、基本的な構造物性や反応性の開拓に関する検討を行った。

メゾアリアル置換ヘキサフィリン酸化体のマクロ環構造は Type-I と Type-II に大別できる。申請者は、Type-II 型メゾアリアル置換ヘキサフィリンのキャタピラーモード異性化反応は分子の安定性に大きく関わっており、より電子不足なアリアル基を長辺側へ、より立体障害の小さいアリアル基を短辺側へと移動させて安定性を高めていることを明らかにした。この異性化反応を介して、複数の異性体が平衡にあることも示し、その活性化エネルギーの算出も行った。異性体間の平衡比は、アリアル置換基の立体障害が均一の場合はその電子的な性質によって決まることもわかった。一方、還元体においてはその傾向は逆転した。

その後、Type-II 型構造は、短辺側のアリアル置換基の立体障害の大きさによって保たれていることを明らかにした。即ち、短辺側のアリアル基をチエニル基のように立体的に小さくすることにより、Type-I 構造へと変化することを確認した。この構造は、より歪みの解消された本来の基本骨格に近いと考えられる。両者の相互変換のエネルギー障壁や相対的な安定性も置換基の立体障害によって決定される。さらに、Type-I 構造体にパラジウム塩を作用させることにより、速やかにチエニル基の CH 結合が活性化され、メゾチエニル基とコアの窒素原子を用いた新しい配位形式を与えることも明らかにした。

申請者は、メゾアリアル置換ヘキサフィリンの極めて特異的な反応性を幾つか見出した。まず、ピリジン中で塩化第一銅を作用させることによって N 混乱ヘキサフィリン銅錯体が得られる骨格転位反応を発見し、この反応のトリガーが空気中の酸素であることや系中の水から酸素原子を取り込んでいることも突き止めた。その他、メゾ位にエチニル基を導入したヘキサフィリンに対して、Type-I 構造様の中間体を經由すると思われる分子内架橋反応を形成することを見出した。この内ビニレン架橋体は、酸化還元過程で、定量的な芳香族一反芳香族のスイッチングが可能であり、その骨格はアヌレノアヌレンとみなすこともできる。芳香族性を示す酸化体は形式上、合成の非常に困難な [16]アヌレノ[16]アヌレンと見ることもでき、今後、芳香族性の研究に重要な情報を提供することが期待される。インデン架橋体は、共役系が sp^3 炭素によって分断されているが、分子の左右でそれぞれ 1 価、2 価のリガンド部位を有している。そのため、銅イオンを作用させて Cu(I)-Cu(II)混合原子価錯体を得、磁化率測定によって生成を確かめた。

これらの結果は、環拡張ポルフィリンの基礎化学に新たな視点を提案し、応用展開への礎を築いた意義は非常に大きい。

以上のように、申請者は、メゾアリアル置換ヘキサフィリンの構造と置換基の関係を明らかにし、既存の化合物には稀な反応性を発見した点でその業績は高く評価できる。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお、主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問を行った結果、合格と認めた。