

( 続紙 1 )

|  |  |    |       |
|--|--|----|-------|
| 京都大学   | 博士 ( 理学 )  | 氏名 | 北野 匡章 |
| 論文題目   | Chemistry of <i>meso</i> -Free Subporphyrins<br>(メゾフリーサブポルフィリンの化学) |    |       |
| (論文内容の要旨)  |  |    |       |
| <p>サブポルフィリンは、3つのピロール環がメチン炭素を介して結合した環縮小ポルフィリンである。サブポルフィリンは、その分子構造が単純であるにも拘らず、近年初めて合成された化合物であり、合成法の未熟さからこれまで導入可能な置換基が限られていた。申請者は、特にメゾ位が1箇所無置換となったメゾフリーサブポルフィリンが様々な機能化サブポルフィリンの基盤となる化合物であると見出し、メゾフリーサブポルフィリンの環外周部に対する新たな修飾反応を開発した。これによって従来のサブポルフィリン合成法では不可能であった数多くの新規サブポルフィリンを合成し、それらの物性を解明した。</p> <p>まず、トリピランを原料とした新規なサブポルフィリンの合成法を開発し、メゾフリーサブポルフィリンの合成ルートを確認した。メゾフリーサブポルフィリンは無置換であるメゾ位で選択的にブロモ化できることを見出し、得られたメゾブロモサブポルフィリンを用いて、根岸反応や鈴木宮浦反応、菌頭反応を行い、従来のサブポルフィリン合成法では不可能であった新規サブポルフィリンの合成に成功した。</p> <p>続いて、メゾブロモサブポルフィリンを用いたパラジウム触媒によるカップリング反応を更に発展させて、窒素や酸素、硫黄やリン等のヘテロ原子でメゾ位を直接修飾したサブポルフィリンを合成することに成功した。種々の分光学的測定および理論計算により、これらのサブポルフィリンがヘテロ原子上のアリアル基の電子状態に応じて、光励起ねじれ型分子内電荷移動現象による蛍光消光を起こすことを明らかにした。</p> <p>また、メゾフリーサブポルフィリンに対し、イリジウム触媒を用いたホウ素化反応を行った。この際、アキシアル位がメトキシ基のサブポルフィリンを用いると、副反応としてアキシアル位もホウ素化されることが確認された。副反応を避けるためにアキシアル位を穏やかな条件でアリアル化する方法を開発し、得られたアキシアル位アリアル化サブポルフィリンをホウ素化反応の基質として用いることで、ベータ位ホウ素化サブポルフィリンの合成に成功した。ベータ位ホウ素化サブポルフィリンは、鈴木宮浦反応の基質として用いることが可能であり、種々の新規ベータ位修飾サブポルフィリンが合成できることを示した。更にベータ位ホウ素化サブポルフィリンを用いて、ベータ位二重ブタジイン架橋サブポルフィリン二量体の合成を行い、サブポルフィリンのお椀型構造を反映して、シン体とアンチ体の二種類の構造異性体が存在することを明らかにした。これらのダイマーが励起子相互作用によりソーレー帯が分裂すること、およびシン体とアンチ体でソーレー帯の分裂の度合いが異なることを見出し、その光物性の違いを双極子間の相互作用によって考察した。</p> <p>サブポルフィリンと金属の相互作用を解明するために、サブポルフィリンピンサー錯体の合成を行った。この際、ピンサー錯体のリガンドを合成するために、ベータ位ヨウ素化サブポルフィリンのリチオ化反応を開発した。サブポルフィリンピンサー錯体は大きく摂動を受けた吸収スペクトルを示し、これが金属のd軌道との相互作用によるものと明らかにした。</p> |  |    |       |

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

サブポルフィリンの化学は、これまでに様々な報告がなされてきており、特に環外周部の置換基によるサブポルフィリン母核への影響について、構造や物性の観点から解明されつつある。しかしながら、従来のサブポルフィリン合成法ではメゾ位の置換基はアリール基とアルキル基に限られており、いまだ未解明な点も多い。特にアルケニル基やアルキニル基、ヘテロ原子によってメゾ位を直接修飾したサブポルフィリンは、興味深い物性発現が期待されることから、これらを合成する手法の開発には関心が集まっていた。またベータ位の修飾反応に関しても、従来の方法では位置選択的な置換基導入が困難であった。このような背景の下、申請者はメゾフリーサブポルフィリンを基盤とした、新規修飾反応の開発に取り組んだ。

まず申請者は、トリピランをボラン・トリエチルアミンでホウ素錯化した後にオルトギ酸トリメチルと反応させることで、メゾフリーサブポルフィリンを再現性よく得られる手法を確立した。

続いて申請者は、メゾフリーサブポルフィリンをブロモ化して得られるメゾブロモサブポルフィリンを足掛かりに、パラジウム触媒を用いた種々のカップリング反応によって、種々の新規サブポルフィリンを合成した。アルケニル基やアルキニル基、ヘテロ原子によってメゾ位を直接修飾したサブポルフィリンは大きな物性変化を示した。中でも申請者は、ヘテロ原子によってメゾ位を直接修飾したサブポルフィリンが、ヘテロ原子上のアリール基の電子状態に応じて、光励起ねじれ型分子内電荷移動現象を示すことを見出した。これはサブポルフィリンの化学においてのみならず、光物理化学に関しても興味深い知見といえる。

更に申請者は、アキシアル位をアリール化されたサブポルフィリンに対してイリジウム触媒によるホウ素化反応を行い、立体障害の小さいベータ位選択的にホウ素が導入されることを見出した。またベータ位ホウ素化サブポルフィリンを用いた鈴木宮浦反応も試み、様々なベータ位修飾サブポルフィリンの合成およびその物性解明に成功した。特にベータ位二重ブタジイン架橋サブポルフィリン二量体が、双極子間の相互作用の違いによりシン体とアンチ体で異なる光物性を示すことを見出し、サブポルフィリン多量体の物性に対し重要な知見を与えた。

以上のように、申請者はメゾフリーサブポルフィリンを用いて、メゾ位修飾されたサブポルフィリンとベータ位修飾されたサブポルフィリンを数多く合成し、それらの構造や物性を明らかにしてきた。同時に、光物理化学の観点からも興味深い知見を報告しており、その発展に貢献したといえる。

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。また、平成28年1月12日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降