

(続紙 1)

京都大学	博士 (理学)	氏名	吉田 康太
論文題目	Studies on Subporphyrins and Their Analogues (サブポルフィリンおよびその類縁体に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>サブポルフィリンは環縮小ポルフィリンの1つであり、3つのピロール環および3つのメチン炭素が交互に連結した環状構造を有する。また、その環状構造の中心に位置するホウ素原子の四面体構造に由来してサブポルフィリンはボウル型構造をとり、湾曲したπ電子系を有する。申請者は、サブポルフィリンの湾曲したπ電子系に着目し、同じく湾曲したπ電子系を有するフラレンと強く相互作用する分子を設計・合成し、その会合挙動について評価を行った。また、従来とは異なる手法によるサブポルフィリンの物性のチューニングを目指し、サブポルフィリン骨格に含まれるピロール環を別の構成要素に置換したピロール置換サブポルフィリンの合成および物性評価を行い、導入した構成要素に応じて特異な物性が発現することを見出した。</p> <p>まず、申請者はシン体およびアンチ体のβ,β-(1,4-ジチイノ)サブポルフィリン二量体を合成し、フラレンC_{60}およびC_{70}との会合挙動を評価した。トルエン中でのフラレンの滴定による紫外可視吸収スペクトル変化から、アンチ体はいずれのフラレンとも会合挙動を示さない一方で、シン体はC_{60}と1:1で、C_{70}と2:1で包接錯体を形成することが分かった。25 °CにおけるC_{60}との会合定数およびC_{70}との1分子目の会合定数はいずれも10^6 M^{-1}を超える値を示した。また、シン体のC_{60}およびC_{70}との包接錯体の結晶構造を比較することで、シン体は1,4-ジチイノ部位の構造変化によりゲスト分子を取り込む空間をその大きさに応じて変化させていることが分かった。</p> <p>次に、申請者はサブポルフィリンを出発物として、1つのピロール環のβ位炭素が欠落しアルジミンとなったサブクロロフィン合成した。サブクロロフィンは、1) サブポルフィリンとサブクロリンの中間の反磁性環電流、2) サブクロリンに似た紫外可視吸収スペクトル、3) サブポルフィリンおよびサブクロリンよりも小さなストークスシフトかつ大きな蛍光量子収率による蛍光、を示した。また、サブクロロフィンに対する求電子置換反応を検討し、硝酸銅(II)/無水酢酸を用いたニトロ化が高選択的にアルジミン部位で進行することを見出した。導入したニトロ基を足がかりとして、アルジミン部位にアリールエチニル基を有するサブクロロフィンの合成を達成した。合成したサブクロロフィンは、アリール基に応じた光学特性の大きな変化を示した。</p> <p>最後に、申請者は新規ピロール置換サブポルフィリンであるサブポルフォラクトン、サブポルフォラクタム、イミダゾロサブポルフィリンの合成を達成した。これら一連のピロール置換サブポルフィリンはすべて、サブポルフィリンよりも弱い反磁性環電流、ならびにサブポルフィリンに似た紫外可視吸収および蛍光スペクトルを示した。また、イミダゾロサブポルフィリンの環外周部の窒素原子を利用し、6員環イリダサイクルを有するイリジウム錯体を合成した。このイリジウム錯体をジフェニルアセチレンと反応させたところ、添加した塩に応じて異なる生成物が得られることがわかった。特にKPF_6を用いた場合、イミダゾロサブポルフィリン骨格上にカルベンを有するイリジウム錯体が得られた。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、シン体およびアンチ体の β,β -(1,4-ジチイノ)サブポルフィリン二量体を合成し、フラレン C_{60} および C_{70} との会合挙動を評価している。その結果、アンチ体においてはいずれのフラレンとも会合挙動が観測されなかった一方で、シン体においてはいずれのフラレンとも会合挙動を示すことを見出している。さらに、シン体はフラレンの種類に応じて錯形成比が変化するというこれまで報告例の少ない挙動を示すだけでなく、その会合定数はこれまで報告されているフラレンに対する宿主分子の中でも高い値を示した。したがって、サブポルフィリンはフラレンのような湾曲した π 電子系を有する分子に対する有用な宿主分子の骨格になりえると言える。

申請者はつづいて、サブポルフィリンを出発物とするピロール置換サブポルフィリンの合成法を確立することに初めて成功し、サブセクロリンジカルボン酸およびサブクロロフィンの合成を達成している。サブクロロフィンはサブポルフィリンとは異なる特異な物性を示すことから、骨格に含まれるピロール環を変換するという手法がサブポルフィリンの物性のチューニングに有用であると言える。また、サブクロロフィンのアルジミン部位における修飾反応の開発にも取り組んでおり、様々な置換基を導入することに成功している。各種物性測定の結果から、同じ置換基であってもサブポルフィリンに導入した場合とは異なる置換基効果を示していることを見出しており、大変興味深い。

申請者はさらに、サブセクロリンジカルボン酸のカルボキシル基の反応性を利用することで新たなピロール置換サブポルフィリンであるサブポルフォラク톤、サブポルフォラクタム、イミダゾロサブポルフィリンの合成に成功している。また、イミダゾロサブポルフィリンにおいては環外周部の窒素原子を活用したイリジウム錯体の合成にも取り組んでおり、ジフェニルアセチレンとの反応では添加した塩に応じて異なる生成物が得られることを見出している。さらに、初めてポルフィリノイドの骨格上にカルベンを発生させることに成功している。この結果は、これまでに報告例の少ないサブポルフィリンの金属錯体に関する新たな知見をもたらすことから極めて重要である。

以上のように、申請者はサブポルフィリンおよびその類縁体に関する研究を行い、フラレンと強く相互作用するサブポルフィリン二量体の合成を達成するとともに、サブポルフィリンを出発物として様々なピロール置換サブポルフィリンを合成することに成功した。また、ピロール置換サブポルフィリンについてはその周辺修飾反応の開発にも成功している。これらの研究は、サブポルフィリンの化学においてこれまでほぼ未開拓の領域を切り拓いただけでなく、サブポルフィリンの化学にとどまらない結果を生み出しており、非常に重要である。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30年1月16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。

要旨公表可能日： 年 月 日以降