

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	征矢 恭典
論文題目	Studies on Novel Gigantic Expanded Porphyrins (新規巨大環拡張ポルフィリンに関する研究)		

(論文内容の要旨)

ポルフィリンの環構造を拡張した環拡張ポルフィリンは、巨大かつ柔軟な環状 $\pi$ 共役化合物であり、可視・近赤外領域での光吸収特性、多電荷貯蔵能、金属複核錯体の形成、ヒュッケル反芳香族性・メビウス芳香族性の発現など基礎・応用の両面から注目を集めている化合物群である。本論文は環構造のさらなる拡大に着目し、環拡張ポルフィリンの特性をさらに引き出すことを目的として行われた研究の成果をまとめたものであり、序論を含めた全6章より構成されている。

第2章ではドデカフィリンに基づく4回ねじれ環状 $\pi$ 共役系を有するヒュッケル芳香族化合物の合成について述べている。フェニレンの1,4位によって分子内架橋された5 $2\pi$ ドデカフィリンに対して0価のパラジウム塩を作用させることで、4回ねじれた環状共役系を有する2種類のパラジウム2核錯体を得ることに成功した。これらの一方は環状5 $4\pi$ 共役系に起因する芳香族性を示したことから、4回ねじれ環状 $\pi$ 共役系を有するヒュッケル芳香族化合物の合成を初めて達成した。

第3章では分子内架橋型デカフィリンに基づくメビウス芳香族アヌレノアヌレンの創出について述べている。チオフェンの2,5位で架橋された4 $6\pi$ デカフィリンを合成し、架橋部位を介した2つのチアヘキサフィリンがメビウスの帯状の構造を有することと架橋部位を介した環状共役系の明確な寄与の存在を見出した。このことからメビウス芳香族性を示すアヌレノアヌレンの合成に初めて成功した。また、トリフルオロ酢酸を過剰量作用させることで平面型の構造へと変化し、デカフィリンの4 $6\pi$ 共役系に起因した明確な芳香族性を示すことを明らかにした。

第4章では分子内架橋型デカフィリンの架橋部位拡大による2回ねじれ型アヌレノアヌレンの創出について述べている。ビフェニルの3,3'位、2,2'-ビチオフェンの5,5'位、および[3,2-b]チエノチオフェンの2,5位で架橋された4 $6\pi$ デカフィリンを合成した。このうちビチオフェン架橋体とチエノチオフェン架橋体がそれぞれ、2回ねじれトポロジーを有する核置換型ヘプタフィリン、ヘキサフィリン同士から構成されるアヌレノアヌレン分子であることを見出した。一方で、架橋部位を介した共役系の寄与は小さく、デカフィリンの4 $6\pi$ 共役系に起因した芳香族性を示すことを明らかにした。

第5章では非対称に内部架橋されたN縮環ノナフィリンの合成とその性質の解明について述べている。核置換型のN縮環ペンタフィリンを鍵化合物とする逐次的な環状骨格の形成によって、フェニレンの1,4位とチオフェンの2,5位で架橋されたN縮環4 $2\pi$ ノナフィリンの合成を達成した。得られたN縮環ノナフィリンは非対称内部架橋型環拡張ポルフィリンの初の合成例であり、その構造、酸化還元挙動、物性について評価を行った。

第6章ではプロトン化及び脱プロトン化による巨大環拡張ポルフィリンにおける芳香族性の誘起について述べている。種々の非芳香族巨大環拡張ポルフィリンに対して、酸や塩基を添加することで芳香族化合物が生成することを確認した。この手法は7 $2\pi$ 共役系を有するヘキサデカフィリンに対しても有効であった。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は環構造のさらなる拡大に基づいた新規環拡張ポルフィリンに関する研究成果をまとめたものである。

第2章において申請者は、柔軟な環構造を有するドデカフィリンに対して、架橋ベンゼン部位とパラジウムイオンを導入することで4回ねじれた環状共役系を固定化することに成功した。加えて、生成物の1つが環状54 $\pi$ 共役系に起因する芳香族性を示したことから、4回ねじれ環状 $\pi$ 共役系を有するヒュッケル芳香族化合物の合成を初めて達成した。本成果は近年、重要になってきている芳香族性と共役系のトポロジーの関係性への理解を深める上で重要な結果である。

第3章及び第4章では、ねじれた構造を有する環状共役系同士から構成されるアヌレノアヌレン分子の創出を志向して、チオフェンの2,5位、ビフェニルの3,3'位、2,2'-ビチオフェンの5,5'位、および[3,2-b]チエノチオフェンの2,5位で分子内架橋された46 $\pi$ デカフィリンを合成した。チオフェン架橋体ではチオフェン環を共有してメビウスの帯状にねじれた2つの核置換型ヘキサフィリンが縮合した構造を取っており、架橋部位を介した環状共役系の明確な寄与を見出した。また、酸を添加することで平面型の構造へと変化し、デカフィリンの46 $\pi$ 共役系に起因した明確な芳香族性を明らかにした。一方でビチオフェン架橋体とチエノチオフェン架橋体が、2回ねじれ型のトポロジーを有する環状共役系同士から構成されるアヌレノアヌレン分子であることを見出した。また、架橋部位を介した共役系の寄与は小さく、デカフィリンの46 $\pi$ 共役系に起因した芳香族性を示すことを明らかにした。本研究はねじれた構造を有する環状 $\pi$ 共役化合物の構造的・電子的な性質と芳香族性の関係性を明らかにする上で意義深いものである。

加えて第5章では、非対称に内部架橋された環拡張ポルフィリンの合成を初めて達成した。具体的には核置換型のN縮環ペンタフィリンを鍵化合物とする逐次的な環状骨格の形成によって、フェニレンの1,4位とチオフェンの2,5位で架橋されたN縮環42 $\pi$ ノナフィリンを合成し、その構造、酸化還元挙動、物性について評価を行った。本研究は異なるトポロジーを有する環状共役系の定性的な比較を行う上で重要であるとともに、巨大環拡張ポルフィリンの新規環サイズ選択的な合成法という観点からも意義深いものである。

最後に第6章において、申請者は種々の非芳香族巨大環拡張ポルフィリンに対して、酸や塩基を添加することで芳香族化合物が生成することを確認した。また、この手法は72 $\pi$ 共役系を有するヘキサデカフィリンに対しても有効であることを見出した。本研究は芳香族性の発現限界を探索するという観点から重要なものである。

以上のようにポルフィリン類縁体の化学に加えて、アヌレンの化学や芳香族性という概念をより深める上でも本研究の貢献度は大きい。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31年1月15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