

学位論文の要約

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)

氏名 征矢 恭典

1. 序論

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 π 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特徴的な性質を示すことから精力的に研究が行われてきた。加えて、近年では分子内部に架橋部位を導入することで、環拡張ポルフィリンの構造制御やその環状 π 共役系に対する電子的摂動の付与が可能であることが明らかにされてきた。申請者はこれら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、環サイズのさらなる拡大に着目し、新規な環拡張ポルフィリンの設計・合成とその物性解明に取り組んだ。

2. 4回ねじれ環状 π 共役系を有するヒュッケル芳香族ドデカフィリンの創出

近年、メビウス芳香族化合物の実現を筆頭に、芳香族性と環状 π 共役系のトポロジーの関係に注目が集まっており、多様なトポロジーを有する芳香族・反芳香族化合物の合成が達成されてきた。しかし、3回以上ねじれた π 共役系において芳香族性が発現した報告例はなかった。申請者はドデカフィリンの柔軟な分子骨格を架橋ベンゼン部位とパラジウムイオンの導入によって固定化し、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54 π 共役系に由来する芳香族性を示したことから、4回ねじれヒュッケル芳香族化合物の合成を達成した。

3. 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およびそのプロトン化体における強い芳香族性

環状 π 共役化合物であるアヌレンに対してアヌレンが縮環した構造を有するアヌレノアヌレンは、その多環縮合構造に由来して環状 π 共役系の構造的・電子的性質と芳香族性の関係を明らかにする上で興味深い化合物群である。加えて、近年では分子内架橋型環拡張ポルフィリンが、アヌレノアヌレン類縁体として振る舞うことが明らかにされてきた。し

かし、これまでに報告されていたアヌレノアヌレン分子は平面構造を有するものに限られていた。申請者はねじれた π 共役系からなるアヌレノアヌレン分子の合成を目指してチオフェンの 2,5 位で架橋された 46π デカフィリンを合成し、2つのメビウス芳香族チアヘキサフィリンからなるアヌレノアヌレン分子の実現を達成した。また、この化合物に酸を添加することで大きな構造の変化が起こり、 46π デカフィリンの共役系に由来する明確な芳香族性を示すことを明らかにした。

4. 分子内架橋型デカフィリンの架橋部位拡大による2回ねじれアヌレノアヌレンの創出

2回以上ねじれた共役系からなるアヌレノアヌレン分子の創出を目的として、ビフェニルの 3,3'位、2,2'-ピチオフェンの 5,5'位、[3,2-b]チエノチオフェンの 2,5 位で架橋された 46π デカフィリンを合成した。このうちピチオフェン架橋体とチエノチオフェン架橋体が共に、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、ヘキサフィリンからなるアヌレノアヌレン分子であることを見出した。加えて、その芳香族性が周辺の 46π デカフィリンの共役系に由来することを明らかにした。

5. 非対称に内部架橋された N 縮環ノナフィリンの合成

前章（第3章、第4章）で見出されたように、分子内架橋型環拡張ポルフィリンは π 共役系のトポロジーの観点から特徴的なアヌレノアヌレン分子である。しかし、合成上の制約からその例は対称な分子骨格を有するものに限られていた。申請者は異なるトポロジーを有する環状 π 共役系同士からなるアヌレノアヌレン分子の創出を目的として、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 42π ノナフィリンを合成した。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。

6. 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

環拡張ポルフィリンの構造はアミン型ピロールとイミン型ピロールの間の水素結合によって大きく支配されており、酸や塩基の添加による水素結合の切断はその構造を制御する上で有用な手法である。一方で環拡張ポルフィリンはその環サイズの拡大に伴い、分子内での水素結合の効果がより顕著になることから、芳香族性の発現に不利なねじれた構造をとり、非芳香族化合物となる。申請者は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 72π 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。