

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	中井 彬人
論文題目	Studies on β -Bromo-substituted <i>meso</i> -Free Expanded Porphyrins and Their Conformational Transformations (β -ブロモ置換型メゾフリー環拡張ポルフィリンとその構造変換に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>巨大で柔軟なπ共役系を有する環拡張ポルフィリンの構造は、近赤外領域に及ぶ光吸収特性や、金属複核錯体の形成、芳香族性-反芳香族性スイッチング、メビウス芳香族性の発現といった通常のπ共役系分子には見られない興味深い特性を示す。環拡張ポルフィリンは主に、分子内での水素結合ネットワーク、置換基の高さ、芳香族安定化エネルギー、および金属の配位環境に依存した構造変化を示し、多様な芳香族性を実現するのに有用なプラットフォームである。申請者は骨格変換可能な置換基としてβ位にブロモ基を導入したメゾ無置換型の環拡張ポルフィリンを合成し、そのメゾ位の高い反応性を活かすことや、ブロモ基を変換することで環拡張ポルフィリンの構造変化を引き起こしその物性を変化させることを目的として研究に取り組んだ。</p> <p>申請者は初のメゾ無置換型オクタフィリンとしてテトラブロモ[36]オクタフィリンを合成した。そしてZn(II)錯化を行うと5位と25位が分子内で架橋された縮環体を与える一方で、Ni(II)錯化を行うと渡環反応によりN-混乱ポルフィリンテープへと変化することを明らかにした。Zn(II)錯体は36πメビウス芳香族性を示す一方でNi(II)錯体は36π反芳香族性を示した。これらは、従来のポルフィリンテープ合成法では得られない縮環体であるだけでなく、メビウス芳香族性を示すことや、酸化還元挙動に伴った芳香族性のスイッチングをする環拡張ポルフィリンとしての性質を保持したテープ類縁体である。そのうえ、この内部架橋型オクタフィリンZn(II)錯体のメゾ位にポルフィリンを導入したポルフィリン-オクタフィリンハイブリッドテープを合成し、世界初のメビウス芳香族性を示すポルフィリンテープ類縁体の合成にも至った。また、N-混乱ポルフィリンテープでは、フリーベース体の合成も達成しており、続く銀錯化によって共役系をマクロからローカルな18π系へと変えることにも成功している。</p> <p>次に申請者はオクタフィリンの他にテトラブロモ[46]デカフィリンやジブロモN-縮環[22]ペンタフィリンを合成した後に、還元的脱ブロモ水素化を行うことでβ位も無置換のメゾ無置換[38]オクタフィリン、メゾ無置換[46]デカフィリンやメゾ無置換N-縮環[22]ペンタフィリンの合成を達成した。これらのメゾ無置換体は直接的環化反応では得られない分子であり、β位がブロモ化されたメゾ無置換環拡張ポルフィリンが重要な前駆体となっていることを示している。そして、比較的環構造の小さいメゾ無置換N-縮環[22]ペンタフィリンに対してはクロロ化を施すことで、メゾ位がクロロで修飾されたメゾ-クロロN-縮環[22]ペンタフィリンの合成を達成した。これは環拡張ポルフィリン初のメゾ-ハロゲン化体であり、環拡張ポルフィリンの周辺修飾に有用となる基質である。一方で、環構造の大きいメゾ無置換[46]デカフィリンやメゾ無置換[38]オクタフィリンは溶媒の種類に応じてその構造が大きく変わることを明らかにした。</p> <p>さらに申請者は、メゾ無置換[38]オクタフィリンがZn(II)錯化を行うと連続的渡環-転位反応によってメゾ-メゾ直結ポルフィリン二量体が生成することを発見した。詳細な実験によって、これは内部架橋型オクタフィリンからポルフィリン二量体への構造変化であることが確認された。さらにテトラブロモ内部架橋型オクタフィリンがパラジウム触媒脱ブロモ水素化反応条件下で三重縮環ポルフィリン二量体を与えることも併せて見出した。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、 β 位にブロモ基を導入したメゾ無置換型のオクタフィリンを合成し、金属錯化に伴う渡環反応を利用することで、環拡張ポルフィリンのメゾ位の反応性を制御しつつ、金属に応じた縮環体を2種類合成した。申請者が合成したこれらの縮環体は、従来のポルフィリンの縮環体(ポルフィリンテープ)の合成スキームでは得られない化合物であるだけでなく、環拡張ポルフィリンとしての電子構造をもつポルフィリンテープ類縁体である。このことから、 β 位にブロモ基を導入したメゾ無置換型のオクタフィリンが新規 π 共役化合物の創出に有用な前駆体であることを示した。また申請者は、この縮環体のメゾ位にポルフィリンを導入し、 π 拡張されたポルフィリン-オクタフィリンハイブリッド三重縮環体を合成し、世界初のメビウス芳香族性を示すポルフィリンテープ類縁体の合成にも至っている。

申請者は環サイズの異なるテトラブロモ[46]デカフィリンやジブロモN-縮環[22]ペンタフィリンの合成と、それに続くパラジウム触媒での還元的脱ブロモ水素化反応によって、 β 位も無置換となったメゾ無置換環拡張ポルフィリンを合成した。これらは直接的な環化反応では合成できない化合物であり、 β 位にブロモ基を導入したメゾ無置換型の環拡張ポルフィリンの汎用的な化学変換法を示した。また、その際に環サイズの大きいオクタフィリンやデカフィリンは溶媒の極性に応じてその構造を変化させることを明らかにし、環拡張ポルフィリンの興味深い物性を示した。一方で環サイズの小さいペンタフィリンではクロロ化試薬を用いてメゾ位が塩素で修飾されたメゾ-クロロN-縮環[22]ペンタフィリンを合成した。これは環拡張ポルフィリン初のメゾ-ハロゲン化体であり、環拡張ポルフィリンの周辺修飾に有用となる基質であり、今後の環拡張ポルフィリンの化学を発展させうる重要な基質である。

さらに申請者は、 β 位も無置換のメゾ無置換オクタフィリンは、Zn(II)錯化を行うと連続的渡環-転位反応によってメゾ-メゾ直結ポルフィリン二量体が生成することを見いだした。ここで申請者は比較実験を重ねることで、内部架橋型オクタフィリンからポルフィリン二量体への構造変化が起こっていることを確認しただけでなく、環拡張ポルフィリンの酸化還元挙動と水素化ホウ素ナトリウムの存在が転位反応に大きく関わることを明らかにした。これは、柔軟な骨格をもつ環拡張ポルフィリンが転位反応を起こす際の詳細なメカニズムを示す重要な知見である。

以上のように申請者は、 β 位にブロモ基を導入したメゾ無置換型の環拡張ポルフィリンを合成し、そのメゾ位の高い反応性を活かすことや、ブロモ基を足場とした化学変換を施すことで、従来にない環拡張ポルフィリンの構造変化を引き起こす研究に取り組んだ。申請者による一連の研究によって得られた知見は、 β -ブロモ置換アプローチが、従来法では合成しづらいメゾ無置換型環拡張ポルフィリンを得るのに有用なだけでなく、縮環構造の構築や大胆な骨格転位反応への強力な手法であることを明らかにした。これらは今後のポルフィリン類縁体の新たな合成指針となり、環拡張ポルフィリン化学の発展に大きく貢献する重要な成果である。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、令和5年1月17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