

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	石田 真一郎
論文題目	Studies on Novel Silicon Complexes of Expanded Porphyrins (新規な環拡張ポルフィリン-ケイ素錯体に関する研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ケイ素と環拡張ポルフィリンのそれぞれの構造・電子的性質を組み合わせることで、従来見られなかった新たな物性を持つ分子の創出を目指して行った研究であり、緒論 (第一章) を含めた五章より成っている。</p> <p>第二章では、環拡張ポルフィリン-ケイ素錯体の基本的な合成法や性質、反応性について述べている。[28]ヘキサフィリンに対し<math>\text{CH}_3\text{SiCl}_3</math>を塩基存在下作用させることで、メビウス芳香族性を示す[28]ヘキサフィリン-ケイ素錯体を得ることに成功した。錯体中のケイ素原子は三方両錐型の5配位構造を有しており、このため、ヘキサフィリンが効果的にメビウス型構造に固定化されていることを明らかにした。また、異なるケイ素試薬を用いることで錯体中心上に異なる置換基を導入できることを示した。また、玉尾酸化によるケイ素錯体の変換により、対応する<math>\beta</math>-ヒドロキシヘキサフィリンを合成し、このヒドロキシヘキサフィリンは、ヒドロキシ基を含む分子内水素結合によってそのメビウス型構造を保っていることを見出した。これは分子内水素結合のみでメビウス型構造に固定化した初めての例である。</p> <p>第三章では、二重N縮環ペンタフィリン-ケイ素錯体における配位数変化と<math>\pi</math>共役系への摂動について述べている。二重N縮環[24]ペンタフィリン-ケイ素錯体についてもその合成・単離に成功し、小さい環サイズを有しているにもかかわらず明確な<math>24\pi</math>メビウス芳香族性を示すことを明らかにした。このケイ素錯体にフッ素イオンを添加することで新たにケイ素-フッ素結合を形成し、八面体型6配位ケイ素を有したモノアニオン性のシリカートを得ることに成功し、5配位錯体と比べより強いメビウス芳香族性を示すことがわかった。この配位数変化は可逆であり、特定の2構造間での分子構造およびメビウス芳香族性の制御に成功した。加えて、このケイ素錯体においても玉尾酸化による変換反応を行い、<math>\beta</math>ケト型ペンタフィリンや三重縮環ペンタフィリンといった興味深い化学種を得た。</p> <p>第四章では、オクタフィリン-ケイ素二核錯体の合成と安定なラジカル種の生成について述べている。広い内部空孔を有したオクタフィリンを用いて[38]-および[36]オクタフィリン-ケイ素二核錯体を合成し、それぞれ<math>38\pi</math>芳香族性、<math>36\pi</math>反芳香族性を示すことを見出した。この[38]オクタフィリン-ケイ素二核錯体に<math>\text{FcPF}_6</math>を作用させることで、<math>37\pi</math>電子系を有したラジカルカチオンを単離することに成功した。奇数電子系を含む複数の連続した電子数を有した化合物の物性を比べた例は極めて珍しいだけでなく、8の字型構造での比較という点や、八の字型構造を有したラジカル種の単離例という点でも重要な結果であり、環状<math>\pi</math>共役系分子の基礎物性について新たな知見を与えるものである。</p> <p>第五章では、典型元素錯体の安定性の向上を目的とした、酸素原子を配位場にもつメゾベンゾイルヘキサフィリンの合成と物性について述べている。実際に合成したベンゾイルヘキサフィリンは<math>28\pi</math>反芳香族性を示し、NNNO型の配位子場を有していることが明らかとなった。錯体形成能に関する予備的な知見として、ホウ素錯体、ロジウム錯体、および金錯体の合成を行い、それぞれの物性を評価した。特に金錯体においては環外部にベンゾイル基を含む二座の配位場を有することから、典型元素のみならず様々なイオンとの錯体の形成が期待できる。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、環拡張ポルフィリンのケイ素錯体に関する研究成果をまとめたものであり、主な成果は次の通りである。

1.  $28\pi$ メビウス芳香族性を示す[28]ヘキサフィリン-ケイ素錯体の合成に成功し、取り込まれたケイ素原子が三方両錐型の5配位構造を有し、その配位構造によりヘキサフィリン骨格がメビウス型構造に固定化されていることを見出した。また、ケイ素原子上へ一段階で置換基を導入する手法の開発にも成功した。加えて、ケイ素錯体の変換反応として玉尾酸化が有効であることを見出し、分子内水素結合によりメビウス型構造を保った $\beta$ ヒドロキシ[28]ヘキサフィリンの合成にも成功した。
2. 二重N縮環[24]ペンタフィリン-ケイ素錯体の合成に成功し、明確な $24\pi$ メビウス芳香族性の発現に成功した。加えて、フッ素イオンの添加によるケイ素の配位数変化がその芳香族性に摂動を与えることを見出し、配位数変化によるメビウス芳香族性の制御に成功した。また、このケイ素錯体を玉尾酸化により変換することで $\beta$ ケト型ペンタフィリンや三重縮環ペンタフィリンといった興味深い化学種の合成にも成功した。
3. 8の字型構造を有したオクタフィリン-ケイ素二核錯体の合成に成功し、 $38\pi$ 電子系と $36\pi$ 電子系の間でそれぞれ芳香族-反芳香族スイッチングの挙動を示すことを見出した。加えて、それらの中間の電子系である $37\pi$ 電子系を有したラジカルカチオンの単離・構造決定にも成功した。
4. メゾベンゾイルヘキサフィリンの合成を行い、フリーベース体が $28\pi$ 反芳香族性を示すことを見出した。また、基本的な錯形成挙動としてホウ素、ロジウム、および金錯体の合成にそれぞれ成功し、特に金錯体においてヘキサフィリン骨格がメガネ型から長方形型へと変化することを見出した。

以上のように、本論文は主にケイ素錯体を基軸とした新規環拡張ポルフィリンの合成およびその新規物性についてまとめたものであり、学術上重要な研究結果であるといえる。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