

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理学 )	氏名	藤本 圭佑
論文題目	Development of Novel Functional Porphyrins through Efficient Peripheral Modifications (高効率周辺修飾法を用いた新規機能性ポルフィリンの開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>ポルフィリンは色素や配位子として自然界において広く重要な役割を担うのみならず、材料化学への展開が幅広く試みられている化合物である。そのため、ポルフィリンに基づいた新しい分子骨格の構築は優れた機能性材料を探索するための魅力的な手法であり、高効率で多様なポルフィリンの周辺修飾法の開発は重要である。近年、<math>\beta</math>位選択的な周辺修飾反応の多様化、反応活性な <i>meso</i> 位の後期修飾法の確立、および骨格周辺に炭素-金属結合をもつポルフィリン反応剤の有用化など、様々な高効率周辺修飾法が開発されており、分子設計の幅が急速に広がってきた。申請者は、高効率周辺修飾法を用いることで、従来手法では合成し得なかったポルフィリン類縁体の開発に取り組み、新規な分子骨格に基づいた特有の機能を明らかにしてきた。</p> <p>申請者は、ポルフィリン骨格周辺部にホウ素原子を構造固定化した化合物として、ジフェニルボラン縮環ポルフィリンの合成を、2, 18-ビス(2-トリメチルシリルフェニル)ポルフィリンに対する <math>\text{BBr}_3</math> を用いたケイ素-ホウ素交換反応-分子内ボラ-フリーデル-クラフツ反応により行った。この化合物はポルフィリン-ホウ素間の強い相互作用により、近赤外領域の吸収や高い電子受容性を示すことが明らかになった。また、ホウ素中心のピリジンとの会合定数を求めたところ、ジクロロメタン中において <math>1.9 \sim 17 \times 10^4 \text{ M}^{-1}</math> と、高いルイス酸性を示すことがわかった。さらに中心金属にルイス酸性を有する亜鉛錯体については位置選択的なルイス塩基の配位を観測した。</p> <p>続いて、申請者は2, 18, 20-トリクロロポルフィリンに対するジフェニルホスフィンを用いた20位選択的な求核置換反応と、続くPd触媒を用いた分子内C-C1/C-Hカップリング反応を鍵段階として、ジフェニルホスフィン(オキシド)縮環ポルフィリンの合成を行った。これらの化合物はリン原子の価数によって、対照的な電子的性質を示すほか、リン中心の構造固定化により対面型二量体の形成が促進されることがわかった。ニッケル錯体は結晶中で相補的なP-Ni配位結合により二量化し、四角錐型五配位ニッケル(II)中心をもつ珍しい錯体を与えた。また、亜鉛錯体は結晶および溶液中において相補的なP=O-Zn配位により二量化し、その二量化は<math>\text{CDCl}_3</math>溶液中においてエントロピー駆動 (<math>\Delta S = 207 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}</math>) で進行することが確認された。さらに、構造固定化されたリン中心の性質として、その反転障壁の値が <math>\Delta G^\ddagger_{298} = 13.8 \text{ kcal mol}^{-1}</math> と、通常の有機リン化合物と比較して顕著な減少が確認された。この反転障壁の減少は構造固定化の影響に加え、リン原子を介した <math>22\pi</math> 共役系に由来する芳香族安定化に起因することが示された。そこで、より強い <math>22\pi</math> 芳香族性を示すと予想される様々なジアリールホスフィン縮環ポルフィリンを合成し、さらなる平面リン中心の安定化を試みた。合成は、2, 18-位に電子豊富なヘテロ芳香環を置換した前駆体に対する <math>\text{PBr}_3</math> を用いたワンポット-ホスファ-フリーデル-クラフツ反応により行った。合成した化合物のリン中心は依然ピラミッド構造を示したが、反転障壁の減少により平面構造がより効果的に安定化されることが明らかとなり、チオフェン1, 1-ジオキシド環を有する類縁体において、<math>\Delta G^\ddagger_{203} = 8.7 \text{ kcal mol}^{-1}</math> と最も顕著な反転障壁の減少が確認された。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、ケイ素-ホウ素交換反応-分子内ボラ-フリーデル-クラフツ反応を用いたワンポットホウ素埋め込み反応を開発することで、ジフェニルボラン縮環ポルフィリンの合成を達成した。ホウ素を含む $\pi$ 拡張は、先行研究で用いられてきたポルフィリンの $\pi$ 拡張法では達成が困難であることから、本合成法の開発は新規なポルフィリンの $\pi$ 拡張法として価値のある結果である。さらに、ジフェニルボラン縮環ポルフィリンは、ホウ素原子の強い求電子性にに基づき、近赤外領域に及ぶ光吸収特性や高い電子受容能を示した。これらはポルフィリンとホウ素の機能を有効に組み合わせさせた性質として大変興味深い。さらに、ホウ素原子上でのルイス塩基の配位特性について検討を行ったところ、中心金属によるホウ素上のルイス酸性の違いや、中心金属あるいはホウ素への選択的な配位が観測された。

申請者は、ジフェニルホスフィン(オキシド)縮環ポルフィリンの合成とその性質解明についても研究を行ってきた。合成は2, 18, 20-トリクロロポルフィリンに対するジフェニルホスフィンを用いた20位選択的な求核置換反応と、続くPd触媒を用いた分子内C-Cl/C-Hカップリング反応を鍵段階として行った。そのニッケル錯体は結晶中で相補的なP-Ni配位結合により二量化し、四角錐型五配位ニッケル(II)中心をもつ珍しい錯体となることが観測された。また、亜鉛錯体の二量化は $\text{CDCl}_3$ 溶液中においてエントロピー駆動 ( $\Delta S = 207 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ) で進行することが確認された。これらの結果は、対面型二量体の形成が縮環構造により促進されることを表し、リン中心が構造固定化により新たな機能を獲得したという点においても価値がある。

さらに、構造固定化されたリン中心の性質として、その反転障壁の値が  $\Delta G_{298}^\ddagger = 13.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  と、通常の有機リン化合物と比較して顕著な減少が確認された。この原因は、リン原子の構造固定化に加え、特異的な $\pi$ 共役系に由来する芳香族安定化であることが示された。そこで申請者は、ワンポット-ホスファ-フリーデル-クラフツ反応を新たに開発することで、さらなる反転障壁の減少が見込まれる化合物として、一連のジアリールホスフィン縮環ポルフィリンを合成した。これらの化合物のリン中心は依然ピラミッド構造を示したが、反転障壁の減少が明確に確認された。これらの結果は、分子の動的挙動および構造-物性相関について価値のある知見を与えるのみならず、新規な性質が見込まれる平面リン化合物の実現に向けての展望となることから重要な研究である。

以上のように申請者は、ポルフィリンに基づいた新たな分子骨格の開発に成功し、新規な分子骨格に基づいた特有の機能を明らかにする中で、様々な価値のある知見を得ることに成功した。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