

学位論文の要約

題目 Development of Novel *meso*-Heteroatom Substituted Corroles
(メゾ位にヘテロ置換基を有する新規コロールの創出)

氏名 植田賢人

第1章 緒論

コロールは4つのピロール環と3つのメチン炭素からなる 18π 芳香族環状分子であり、メゾ位にアリール基を有するコロールの効率的合成法が報告されて以来、応用研究が盛んに行われている。コロールへの周辺修飾反応はコロールの電子物性を調整する上で有用なため、位置選択的な修飾反応は重要である。ヘテロ原子によるメゾ位修飾反応は電子系への大きい摂動が予想されるにもかかわらず、その合成は困難であるため研究例は限られていた。これに対してメゾ位無置換コロールは容易かつ再現性良く合成できるため、メゾ位修飾反応の出発物としての利用が期待でき、実際にメゾ位選択的クロロ化反応と二量化反応が報告されている。また、周辺修飾されたいくつかのコロールは酸化や脱プロトン化を伴って、環内部に二つのプロトンを持つ2NHコロールへと構造変化する。これを利用し、溶媒極性の変化や酸化還元により光学特性が変化する分子が報告されている。このような背景をもとに、申請者はメゾ位にヘテロ原子置換基をもつ新規コロールを合成し、その基礎物性の解明に取り組んだ。

第2章 メゾニトロコロールの合成と物性

メゾ無置換コロールに対して亜硝酸銀と亜硝酸ナトリウムを作用させることで、求核的ニトロ化反応によりメゾニトロコロールの合成に成功した。ガリウム錯体に対する反応ではより反応性の高い試薬を用いることで、より高い収率でメゾ位選択的な反応が進行した。これらメゾニトロコロールはメゾ無置換コロールと比べて長波長シフトした吸収スペクトルを示すとともに、正電位側へシフトした酸化還元電位を示した。また、フリーベース体のニトロコロールにおいては、共役塩基である2NH型のコロールアニオン種がニトロ基との共鳴により安定化されることで、環内部のプロトンの酸性度が著しく向上することが明らかとなった。フリーベース体のメゾニトロコロールの吸収スペクトルが溶媒に依存した変化を示した一方で、ガリウム錯体では溶媒による変化は観測されなかった。フリーベース体およびガリウム錯体において蛍光消光が観測された。

第3章 芳香族求核置換反応を用いたメゾジアリールアミノコロールの合成

塩基存在下、メゾクロコロール銀錯体とジフェニルアミンまたはカルバゾールとの芳香族求核置換反応により、メゾジアリールアミノコロールを合成した。メゾジフェニルアミノコロールの吸収スペクトルはメゾカルバゾール置換体と比べて、大きな長波長シフトとスペクトルのブロード化を示した。これは柔軟に回転可能なアリール基をもつメゾジフェニルアミノコロールの電子状態が、効果的な共役のためより大きい摂動を受けていることを示唆している。電気化学的測定においては、いずれのアミノコロールでも還元電位に大きな変化はない一方で、HOMO への摂動を反映してジフェニルアミノコロールの酸化電位が大きく負電位側へシフトした。また、ジフェニルアミノコロールに対して酸化反応を行うと、ジアリールアミノ基の脱離を伴ってイソコロールが生成することを見出した。

第4章 金属錯化ならびにルイス酸での活性化によるメゾ酸素化イソコロールの反芳香族性の調整

メゾ位にカルボニル基を有する交差共役分子メゾ酸素化イソコロールは、カルボニル基の分極に由来する 16π 反芳香族性を示すことが理論的に予測されていた。申請者は二酸化マンガンを用いたメゾ無置換コロールの酸化によりメゾ酸素化イソコロールを合成し、その反芳香族性の発現を実験的に明らかにした。また、そのニッケル、パラジウム、亜鉛錯体はフリーベース体と比較して、より強い反芳香族性を示すことが分かった。結晶中における構造の比較からより平面性の高い金属錯体がより大きな反芳香族性を示すことが示唆された。強い反芳香族性の発現は NICS、ACID 計算によっても支持された。反芳香族性が大きくなるにつれ、電気化学的に見積もられた HOMO—LUMO ギャップの値も減少した。ルイス酸存在下ではニッケル錯体の分極型構造の寄与が増すことで、C=O 結合が伸長するとともにその 16π 反芳香族性が著しく増大することを NMR 測定、X 線結晶構造解析ならびに理論計算により明らかにした。このようなルイス酸の添加による反芳香族性の調整を定量的に評価した例は極めて珍しく、反芳香族化合物の基礎物性について重要な知見を与える結果である。また、最低励起三重項状態における励起状態芳香族性の発現をカルボニル基の伸縮振動の変化により実験的に観測した。