

氏 名	まえ だ ひろ みつ 前 田 大 光
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2784 号
学位授与の日付	平成 16 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	Synthesis and Properties of Multiply N-Confused Porphyrins (多重N-混乱型ポルフィリンの合成と物性)

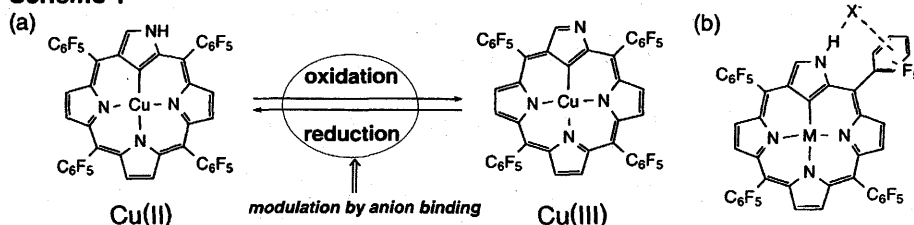
論文調査委員 (主 査) 教授 大須賀篤弘 教授 林 民生 教授 丸岡啓二

論 文 内 容 の 要 旨

機能性色素であるポルフィリンは生体模倣化学や材料科学などの分野において広く用いられているのに対し、その類縁体および異性体の研究は端緒に付いたばかりである。申請者は、その骨格構造をポルフィリンと同一にしながら、環内部に炭素原子、外部に窒素原子を有するため、特異な金属錯化挙動や反応性を示す、ポルフィリン異性体の一種である「N-混乱型ポルフィリン (NCP)」に着目し、その類縁体を中心とする新規環状化合物の分子設計・合成、構造決定や物性評価を行ない、機能性の発現に向けての有用な基礎的知見を得ることに成功した。申請者の研究は大別すると、(1) 酸化還元挙動や反応性などNCPの基本的諸性質の解明、(2) 複数個の混乱ピロールを有する「多重N-混乱型ポルフィリン」の合成および物性評価、(3) ピロール環から構成される環状化合物の機能化および組織化、という柱によって構成される。

申請者はまず、電子吸引性置換基の錯体に与える安定性を期待して、 C_6F_5 基を有するNCPを合成し、ニッケル(II)を始めとする種々の金属イオンとの錯体を得た。平面四配位構造を形成する銅(II)錯体は化学的、または電気化学的手法により、可逆的に銅(III)を中心を持つ錯体に変換し、同一金属イオンの複数の原子価状態を平面型中性錯体として得ることに初めて成功した。この銅(II)錯体は環外周NH部位においてアニオンと相互作用し、外周部からアニオンの刺激により、混乱ピロールを介して中心金属イオンの酸化還元電位をコントロールできることを明らかにした。反磁性+2価錯体を用いたNMR測定によって、NCPのアニオン認識には、(i) 18π 芳香族性を有する双性イオン型共鳴構造の寄与および(ii) 隣接する C_6F_5 基とアニオンとの相互作用が大きな要因となっていることを示した。(Scheme 1)

Scheme 1



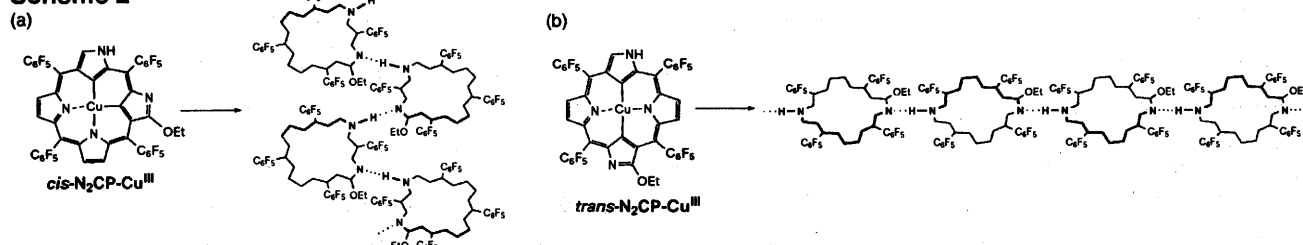
次に申請者は C_6F_5 基を置換基を持つNCPが酸素存在下、酢酸銅で処理することにより、混乱ピロール部位の位置選択的な酸化さらに脱離によって、開裂した非環状トリピリノン銅(II)錯体を与えることを見いだした。中心銅イオンを除去した配位個はパラジウム(II)など種々の金属イオンと容易に錯形成し、銅(II)錯体およびパラジウム(II)錯体の固体中での配列様式が異なることも明らかにした。こうした通常ポルフィリンには見られない反応性は、NCPが混乱ピロールを有することで安定性が低下したことに帰因できることが、密度汎関数法を用いた理論計算によって示唆され、特に多重混乱型では安定性と芳香族性の大きさ理論計算によって示唆され、特に多重混乱型では安定性と芳香族性の大きさに関連性が低いことを見いだした。さらに、混乱ピロールを有する縮環型ポルフィリン (corroringin) の合成にも成功し、 $SnCl_2$ を作用させると、

F⁻ 認識能を有する新たな芳香族性ポリフィリノイド (oxyindolophyrin) に構造変化することを見いだした。

次世代分子・多重N-混乱型ポルフィリンへの第一歩として、申請者は *cis* 型の「二重N-混乱型ポルフィリン (*cis*-N₂CP)」を合成し、通常見られない高酸化状態である銅 (III) および銀 (III) 錯体または Pd (II) 錯体を形成することを明らかにした。*cis*-N₂CP および金属錯体は低電位で水の完全分解を促進する可能性が示され、また銀 (III) 錯体は一重項酸素の発生効率が 高く ($\Phi_{\Delta}=0.92$)、光線力学療法への応用が期待される錯体である。さらに、N-混乱型フューズポルフィリン (NcFP) を安定中間体として、混乱ピロール環が対面に位置した *trans* 型 N₂CP を得ることに成功した。これら 2 種類の N₂CP は、混乱ピロールの相対位置の違いによって電子状態が大きく異なり、フリーベースの場合、それぞれの安定互変異性体構造の違いを反映し、芳香族性が不完全な互変異性体を示す *cis*-N₂CP に対して、*trans*-N₂CP は環内部に 4 個の水素原子を持つ、18 π 電子系に基づく芳香族性を示すことを見いだした。

NCP 類縁体の大きな特徴の一つとして、環外周部窒素部位が金属配位結合や水素結合などの相互作用を通して情報伝達の出入口になりうる事が挙げられる。実際、N₂CP のように複数個の混乱ピロールを有する系の場合、混乱部位の相対配置により、異なるタイプの自己集合ネットワークが構築されることを見いだした。例えば *cis*-N₂CP は環外周部に隣接した NH 基と N 基を一对保存しているため、結晶中ではそれらの間の N-H $\cdots$ N の水素結合を介した、zigzag 型の一次元鎖が形成され、一方、*trans* 型では Cu(III) 錯体において、rodlike 型のネットワーク構造が存在することを見いだした (Scheme 2)。隣接する二面角は *cis* 型の場合、67.71° であるのに対し、*trans* 型では 83.74° とほぼ直交した値をとっていた。この際いずれの N₂CP も、個々の分子の面不斉が隣接する分子に伝播することも判明した。これらは色素間で直接相互作用した分子ワイヤーであり、プロトンやイオン伝達機能性素子としての応用が期待される。

Scheme 2



申請者はまた、ピロール NH 部位とアニオンとの水素結合相互作用に着目し、複数のピロールを置換したキノキサリン誘導体を分子設計し、この化合物がアニオンに対して高い認識能を示すことを見いだした。またアニオン認識色素である 2,3-ジピロリル-2'-キノキサリン (DPQ) を初めて環状に組み込んだシッフベース型化合物を合成し、それが協同的な認識部位である 2 個の空孔を持つことに由来するホモトロピックな正のアロステリック効果を示す効率のよいアニオン認識レセプターであることも明らかにした。特に、リン酸系のアニオンに対してこのような協同的效果を示す分子は、これが最初の報告例である。さらに固体状態において、複素環の π -スタックによって空孔が重なり合い、中性分子を内部に取り込むモレキュラーチューブが形成されていることを X 線単結晶構造解析より明らかにした。

論文審査の結果の要旨

機能性色素であるポルフィリンは生体模倣化学や材料科学などの分野において広く用いられているのに対し、その類縁体および異性体の研究は端緒に付いたばかりである。申請者はポルフィリン異性体の一種である「N-混乱型ポルフィリン (NCP)」および、その類縁体に関連した新規環状化合物の分子設計・合成、構造決定を柱に、機能性発現に向けての基礎的研究を行っている。

申請者は電子吸引性基である C₆F₅ 基を有する NCP とニッケル (II) を始めとする種々の金属イオンとの錯体の合成に成功している。中でも、銅 (II) 錯体は化学的、または電気化学的に可逆的に銅 (III) を中心に持つ錯体に変換でき、同一金属イオンの複数の酸化状態を平面型中性錯体として実現した初めてのポルフィリン類縁体として特筆できる。加えて、この銅 (II) 錯体が環外周 NH 部位においてアニオンと相互作用し、外周部からの刺激が混乱ピロールを介して中心金属イオンにまで強く伝播することを、銅イオンの酸化還元電位の変化を通して明らかにしている。

申請者はさらに、 C_6F_5 基を置換基に持つNCPが酸素存在下、酢酸銅で処理することにより、混乱ピロール部位の位置選択的な酸化さらに脱離によって、開裂した非環状トリピリノン銅(II)錯体を与えることを見いだしている。また、混乱ピロールを有する初めての縮環型ポルフィリン(correrin)に $SnCl_2$ を作用させると、 F^- 認識能を有する新たな芳香族性ポリフィリノイド(oxyindolophyrin)に構造変化することも明らかにしている。このような通常ポリフィリンには見られない反応性を示す原因の一つとして、混乱ピロールを有することで安定性が低下したことに帰因できることを、密度汎関数法を用いた理論計算から示唆している。

申請者はまた、*cis*型および*trans*型の「二重N-混乱型ポルフィリン(N_2CP)」を合成し、通常見られない高酸化状態である銅(III)錯体などを形成することなどを見いだしている。これら2種類の N_2CP およびCu(III)錯体は、混乱ピロールの相対位置の違いによって全く異なる吸収スペクトルの様相を示し、また、環外周部にNH基やN基である窒素原子を2個保持しているため、結晶中でそれらがN-H...Nの水素結合を介して、*cis*型はzigzag型の一次元鎖を、*trans*型は、rodlike型のネットワーク構造を形成するなど、極めてユニークな特性をもつポルフィリンであることを明らかにしている。

申請者はさらに、アニオン認識色素である2,3-ジピロリル-2'-キノキサリン(DPQ)を初めて環状に組み込んだシッフベース型化合物を合成し、それがホモトロピックな正のアロステリック効果を示す効率のよいアニオン認識レセプターであることを明らかにしている。特に、リン酸系のアニオンに対してこのような協同的效果を示す分子は、申請者の化合物が最初の報告例である。

以上のように、申請者は全く新しい骨格構造を有する大環状分子を数多く報告し、それらはポルフィリン化学に一つの新しい方向性を示し、多大な可能性を引き出した点において、本論文の業績は高く評価できる。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。

なお、主論文に報告されている研究業績に関して試問を行った結果、合格と認めた。