

(論文内容の要旨)

1. 大環状環拡張ポルフィリンの合成と物性

環拡張ポルフィリンはポルフィリンよりも広い共役系と柔軟で大きな環構造を持つために、ポルフィリンでは見られないような電子物性や金属錯化挙動の発現が期待できるが、これまでその研究対象は比較的環サイズの小さな環拡張ポルフィリンに限られていた。申請者は環サイズの大きな環拡張ポルフィリンの合成について種々の条件検討を行った結果、最大で18個のピロールユニットからなるオクタデカフィリンまでの一連の環拡張ポルフィリンの単離同定に成功した。オクタフィリン、デカフィリン、ドデカフィリンについては複数の酸化還元状態を有する事を示し、そのうち36、46、54 π 電子系である[36]オクタフィリン、[46]デカフィリン、[54]ドデカフィリンは溶媒によってそのコンフォメーションを変化させると言う事を明らかにした。

2. 環拡張ポルフィリンによるメビウス芳香族性の発現

共役面に裏表がなく全体として180°のねじれを持ったメビウスの輪のようなコンフォメーションを取る共役系は、ヒュッケル則に反して4n π 系で芳香族性を示す、と言う「メビウス芳香族性」と呼ばれる概念がある。メビウス型の共役系の構築は大きな歪みのためにこれまで合成が困難であったが、非芳香族分子である[36]オクタフィリンをパラジウム錯化する事によって容易に得られる錯体が、36 π 電子系であるにもかかわらず明確な芳香族性を示す事を、¹H NMRの環電流効果から確認した。X線結晶構造解析からその共役系がメビウストポロジーを取っている事も明らかにし、世界で初めて明確なメビウス芳香族性を示した例となった。また、プロトン化によっても[36]オクタフィリンのメビウス芳香族性を誘起できる事を見出した。

3. オクタフィリン金属錯体の骨格変換反応

申請者はこれまでに、オクタフィリン銅二核錯体が加熱によって2分子の銅ポルフィリンへと定量的に骨格変換する事を見出している。この反応のメカニズムを探るために、反応の活性化パラメーターを実験的に求めた。その結果と理論計算から、分子内での渡環相互作用から得られる中間状態を経て反応が進行している事が示唆された。中間体を観測する事はできなかったが、上記2.の場合とは異なる条件で[36]オクタフィリンをパラジウム錯化する事で得られる錯体がこの中間体と類似した構造を持つ事から、反応メカニズムの妥当性が確認できた。また、他の金属錯体の合成も行い、亜鉛二核錯体は加熱してもポルフィリンへの骨格変換が起こらない事や、ニッケル錯化からは錯形成の過程で骨格変換が起こり、ポルフィリンやオクタフィリンとは異なる新規な構造を持つ種々の錯体が得られてくる事を見出した。

4. デカフィリン銅(II)三核錯体の構造と磁気物性

[46]デカフィリンを酢酸銅と反応させた所、2種類の銅三核錯体を得られた。X線結晶構造解析の結果、これらがいずれも二価二配位の銅を有する事が分かった。二価二配位の銅錯体の合成例はこれまでに報告がなく、非常に珍しい配位形式と言える。これらの三核錯体は、構造上はねじれ方が異なるだけであるにも関わらず、その磁気物性には大きな違いが見られた。構造を詳細に検討した結果、二価二配位の銅に対するピロール窒素原子の傾きが異なっている事が分かり、そのため二価二配位の銅の持つスピンが占める軌道が異なっており、磁気物性の違いに大きく影響していると言う事を、理論計算によって明らかにした。

(論文審査の結果の要旨)

環拡張ポルフィリンは5つ以上のピロールからなるポルフィリン類縁体であり、ポルフィリンよりも広い π 共役系と大きな環構造を持つために、独自の化学の発展が期待できる。しかしながら、その合成には多段階の行程が必要なため散発的な報告しかなく、多くの部分が未開拓であった。2001年に大須賀教授らは、ホルミル基の両オルト位に電子吸引力かつ立体障害をもつ置換基を有したアリアルアルデヒドとピロールとの1:1反応から、一連の環拡張ポルフィリンが簡便に合成できることを見出しており、当該分野の研究の発展の契機となった。しかしながら、これまでその研究範囲は、ペンタフィリンやヘキサフィリンと言った比較的環の小さな環拡張ポルフィリンに限られていた。申請者はより大きな環拡張ポルフィリンの物性解明を目的として研究を進め、特にピロール8つからなるオクタフィリン、10個からなるデカフィリンについて構造と芳香族性を中心とした観点から詳細な物性や金属錯化挙動の検討を行い、従来のポルフィリン化学ではなし得ないような新しい性質を明らかにしてきた。

まず、これまで生成が確認されていなかった大きな環拡張ポルフィリンが収率よく合成できる条件を探り、最大で18個のピロールユニットからなるオクタデカフィリンまでの一連の環拡張ポルフィリンの単離同定に成功した。オクタフィリン、デカフィリン、ドデカフィリンについては複数の酸化還元状態を有する事を示し、そのうち36、46、54 π 電子系である[36]オクタフィリン、[46]デカフィリン、[54]ドデカフィリンは溶媒によってそのコンフォメーションを変化させると言う事を明らかにした。

得られた[36]オクタフィリンの金属錯化挙動を探る中で、パラジウム二核錯体が36 π 電子系であるにも関わらず芳香族性を示す事を見出した。X線結晶構造解析からその共役系がメビウストポロジーを取っている事も確認し、明確なメビウス芳香族性である事を示した。メビウス芳香族性は、古くからその可能性が理論的に提唱されていたにもかかわらず、これまでに明確な形で実証された事がなかった事から、この結果は意義深い。また、プロトン化によっても[36]オクタフィリンのメビウス芳香族性を誘起できる事を見出した。

オクタフィリン金属錯体について申請者はこれまでに、銅二核錯体が加熱によって2分子の銅ポルフィリンへと定量的に骨格変換する事を見出している。この反応のメカニズムを探るために、実験と理論計算の両面から検討を行ったところ、分子内での渡環相互作用から得られる中間状態を経て反応が進行している事が示唆された。また他の金属との錯体の合成も行い、金属の種類によってポルフィリンへの骨格変換の反応性が異なる事や、ポルフィリン以外の新規な構造を持つ種々の錯体が得られる事を見出した。

[46]デカフィリンの銅錯化から得られる2種類の銅三核錯体は、X線結晶構造解析の結果、いずれも二価二配位の銅を有する事が分かった。二価二配位の銅錯体の合成例はこれまでに報告がなく、非常に珍しい配位形式と言える。これらの三核錯体は、構造上はねじれ方が異なるだけであるにも関わらず、その磁気物性には大きな違いが見られた。構造を詳細に検討した結果、二価二配位の銅に対するピロール窒素原子の傾きが異なっている事が分かり、そのため二価二配位の銅の持つスピンの占める軌道が異なっており、磁気物性の違いに大きく影響していると言う事を、理論計算によって明らかにした。

以上のように申請者は、これまでその研究が未開拓であった大きな環拡張ポルフィリン類の性質を明らかにし、またそれらの金属錯体が極めて特異な物性を示す事を見出し、当該分野についての理解を深めた。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、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。