

(論文内容の要旨)

ポルフィリンは生命の色素と呼ばれ、古くから研究されている化合物である。これまでのポルフィリン修飾は主にメゾ位で行われ、様々な機能性物質が合成されてきた。最近、大須賀教授らはポルフィリンに対してイリジウム触媒による直接ホウ素化反応を用いることにより通常反応活性なメゾ位でなく、ベータ位に位置選択的にホウ素化できることを報告している。また、ポルフィリン類縁体の一つにコロールがある。コロールはポルフィリンより架橋炭素の一つ欠けた構造をもつ 18π 芳香族化合物である。最近になって簡便な合成法が確立されたことにより盛んに研究が行われるようになった。申請者はコロールに前述の反応を適用することで位置選択的にホウ素化することに成功している。申請者はこれらホウ素化体を基にポルフィリンおよびコロールの新たな機能、物性の探索を行ってきた。

1. コロールホウ素化体を酸化的ホモカップリングすることで直接結合を持ったコロール二量体を合成し、さらに酸化することで二重縮環コロールの合成に成功した。この生成物は酸化および還元によって二つの安定な形をとることを明らかにした。いずれの構造も X 線結晶構造解析によって明確に同定を行い、それぞれが異なる物性および金属錯化挙動を示すことを明らかにした。更に、ESR 測定および温度可変磁化率測定によって二重縮環コロール酸化体が一重項ビラジカルであることを見いだした。

2. 得られた二重縮環コロール酸化体と臭化物イオンを混ぜ合わせることで位置選択的に臭素化できる反応を発見した。この反応を利用して更にコロール間をビニレンで架橋した三重および四重縮環の合成にも成功した。これらの生成物はいずれも NMR でシグナルを観測することができず、X 線結晶構造解析により同定を行った。また、質量分析および容易に亜鉛錯化することから内側の NH プロトンが 2 つであることを明らかにした。これらの ESR 測定を行うといずれも二つの不対電子による微細構造が認められたことからこれらがビラジカルであることを明らかにした。さらに電気化学測定、理論計算によって二重、三重および四重縮環コロールがこの順序でビラジカル性が増加していることが示唆された。そして、興味深いことに温度可変の磁化率測定を行ったところ三重および四重縮環において磁化率の飽和が通常予想される値よりも遙かに小さい位置で行われることが分かった。これらの結果から縮環コロールにおいて閉殻構造と開殻構造の関係が共鳴関係にあることを明らかにした。

3. 次に二重縮環コロール酸化体とピリジン類縁体を混ぜ合わせることでピリジンが位置選択的にふかした生成物を得ることに成功した。これら生成物は X 線結晶構造解析および UV 吸収スペクトルにおいて溶媒依存の波長のシフトが見られたことより安定かつ明確な双性イオンであることを明らかにした。さらに二付加体では蛍光の消光を観測した。電子供与性置換体では蛍光が見られたことから分子内電荷移動相互作用を明らかにした。さらにこの減少を利用したフッ素アニオンの特異的認識にも成功している。

4. 最後にベータホウ素化ポルフィリンをオキソソで酸化することでジヒドロキシポルフィリンを高収率で得た。この化合物は溶媒の極性に依存してケト-エノール平衡をおこすことを明らかにした。また、高濃度クロホルム溶液中では分子間水素結合により二量体を形成していることが分かった。更にジヒドロキシポルフィリンを酸化すると対面型のイソバクテリオクロリン二量体得られた。生成物の構造は NMR および X 線結晶構造解析により明らかにした。UV 吸収スペクトルにおいてフリーベース体と金属錯体で異なることが分かった。この反応では中間体としてビラジカルを発生する機構が示唆される。従って本研究によって π 共役分子を容易にビラジカル分子に変換できる可能性を示したと言える。

本研究はコロールおよびポルフィリンの全く新しい物性を示しただけでなく、一重項ビラジカルの化学に多大な貢献を果たすものとして非常に意義深い。

(論文審査の結果の要旨)

ポルフィリンは古くから研究されている重要な色素の一つである。最近ポルフィリンのベータ位に位置選択的にホウ素化できることが大須賀教授らによって報告されている。申請者はまた、この反応を最近ポルフィリン類縁体であるコロールに適用することで位置選択的に修飾することにも成功している。申請者はこれらの基質を用いてポルフィリンおよびコロールの新たな構造の構築および機能性の発見に挑戦した。特にコロールにおいてポルフィリン化学にない重要な物性を明らかにした。

これまでコロールの外周部を拡張していくという展開は全く行われていない。申請者はホウ素化コロールを用いることで二カ所で直接結合を持った二重縮環コロールの合成に成功した。この化合物は酸化還元によって二つの異なる安定な構造を持つことを明らかにし、それぞれ内側の NH プロトンの数が異なることを明らかにした。さらに酸化体において不対電子が存在し、一重項基底のビラジカルであることを ESR スペクトルおよび温度可変磁化率測定により明らかにした。このように空气中室温で安定な一重項ビラジカルはポルフィリン化学だけでなく一般的にも非常に珍しい例であり興味深い。

次に申請者は二重縮環コロール酸化体を位置選択的に臭素化できることを見つけ、それを利用して三重および四重縮環コロールの合成にも成功した。これらの化合物はいずれも一重項ビラジカルであることを ESR スペクトルによって明確に同定した。さらにそのビラジカル性が架橋部位が増加する毎に高くなることを理論計算および電気化学測定により明らかにした。これをふまえて温度可変の磁化率測定を行ったところビラジカル性に依存して磁化率の飽和する値が異なるという結果が得られた。この現象は一重項ビラジカルにおいてこれまで確認されたことがなく非常に興味深い結果であると言える。

更に申請者はピリジニル基が位置選択的に付加した二重縮環コロールの合成にも成功している。この化合物は X 線結晶構造および光化学測定から明確に双性イオンであることが同定された。さらに分子内電荷移動相互作用により二付加体において蛍光が消光されることを明らかにした。さらに申請者はこの現象を利用したフッ素アニオンの特異的認識にも成功している。これらはコロール化学の新たな展開として重要な結果と言える。

最後に申請者はジヒドロキシポルフィリンを酸化することで対面型のジオキソイソバクテリオクロリン二量体の合成に成功した。この反応はポルフィリンだけでなく一般の π 共役分子を修飾することで簡単にビラジカルに変換できる可能性として非常に意義深い結果であると言える。

以上のように申請者は特異な電子構造を持ったコロールおよびポルフィリンの合成に成功し、これらの新たな可能性を見いだした点でその業績は高く評価できる。よって申請者の研究は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。

なお主論文および参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連した研究分野について試問した結果、合格と認めた。