

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	徳 地 澄 人
論文題目	Synthesis of New Porphyrin Oligomers Utilizing β -Functionalization Reactions (β 位修飾反応を利用した新規ポルフィリン多量体の合成)		
(論文内容の要旨)			
ポルフィリン多量体は、光合成中心のモデル分子として、あるいは新規機能性分子創成の観点から関心を集めており、様々な合成例が報告されている。特に近年、β 位ホウ素化ポルフィリン合成法が開発され、β 位同士を架橋基でつないだ多量体の合成が可能になった。実際、種々の β 位架橋ポルフィリン多量体が報告されている。申請者はより新規性の高い β 位架橋ポルフィリン多量体の創成と物性の発現を目的として研究に着手した。特にこれまで報告された多量体のほとんどはアリール基で架橋されたものであることをふまえて、架橋鎖としてメチレン鎖あるいはブタジインに焦点を当て、多量体合成法の確立とその物性発現を試みた。さらに新たな β 位修飾反応として、パラジウム触媒を用いたポルフィリン β 位直接アリール化反応が報告された。この反応はメゾ無置換ポルフィリンの β 位に効率よくアリール基を導入することができるが、メゾ位に官能基を有するポルフィリンに対しては、その反応性、位置選択性ともに未知であった。申請者はこの反応を、メゾ位にホルミル基を有するポルフィリンに適用し、さらに得られたアリール化体のホルミル基を足がかりにして新規多量体合成を試みた。 β 位ホウ素化ポルフィリンから得られた β-モノアセチルポルフィリンに対してジヨードサマリウムを用いたピナコールカップリングと、続く酸性条件下での転位を行うことにより β 位同士が一つのメチレン鎖で架橋されたポルフィリン二量体の合成に成功した。さらに強酸を作用させると、メゾ位・β 位それぞれが一つのメチレン鎖で架橋されたテトラヒドロペンタレン縮環ポルフィリン二量体が生成することを見出した。その二つのポルフィリンユニットは空間的に互いに近接しているため、sp^3 炭素原子で架橋されているにも関わらず共役のつながりがあることを明らかにした。 β 位ホウ素化ポルフィリンから得られた β, β'-ジエチニルポルフィリンから、パラジウム触媒を用いた酸化的カップリングによりブタジイン架橋ポルフィリン三量体が高収率で生成することを見出した。同様の基質に対して銅を用いた Glaser カップリングを行うと、三量体ではなくブタジイン架橋ポルフィリン二量体が生成することが既に報告されている。この選択性の違いは炭素-炭素結合形成時における反応機構の違いに由来すると考えられる。通常、環状多量体の高効率な合成は難しい。この三量化反応は、環状多量体の新たな高効率合成法として期待できる。 パラジウム触媒を用いたポルフィリンの直接アリール化反応をメゾ-ホルミルポルフィリンに対して適用したところ、ホルミル基を保持したまま β 位がモノアリール化されることを見出した。さらに、得られた β-アリール-メゾ-ホルミルポルフィリンに対して McMurry カップリングを適用することにより、新規ビニレン架橋ポルフィリン二量体を合成することに成功した。β 位にアリール基がないビニレン架橋ポルフィリン二量体に比べて、その紫外可視吸収スペクトルでは大きな長波長シフトが見られた。これは β 位に導入されたアリール基がビニレンとポルフィリンのなす二面角の変動幅を制限するため、より効果的に π 共役が拡張したためであると考えられる。			

(論文審査の結果の要旨)

ポルフィリン多量体は、光合成中心のモデル分子として、あるいは新規機能性分子創成の観点から関心を集めており、様々な合成例が報告されている。特に近年、 β 位ホウ素化ポルフィリン合成法が開発され、 β 位同士を架橋基でつないだ多量体の合成が可能になった。申請者は架橋鎖としてメチレン鎖あるいはブタジインを用いて、新規性の高い β 位架橋ポルフィリン多量体の創成と物性の発現を行った。また、新たな β 位修飾反応として、パラジウム触媒を用いたポルフィリン β 位直接アリール化反応が報告されている。申請者はこの反応を、メゾ位にホルミル基を有するポルフィリンに適用し、さらに得られたアリール化体のホルミル基を足がかりにして新規多量体合成を行った。

申請者は β -モノアセチルポルフィリンに対してジヨードサマリウムを用いたピナコールカップリングと、続く酸性条件下での転位を行うことにより β 位同士が一つのメチレン鎖で架橋されたポルフィリン二量体の合成を行った。さらに強酸を作用させると、メゾ位・ β 位それぞれが一つのメチレン鎖で架橋されたテトラヒドロペンタレン縮環ポルフィリン二量体が生成することを明らかにした。その縮環二量体において、二つのポルフィリンユニットは空間的に互いに近接しているため、 sp^3 炭素原子で架橋されているにも関わらず両者に共役のつながりがあることを明らかにした。

申請者は β, β' -ジエチニルポルフィリンに対してパラジウム触媒を用いた酸化的カップリングによりブタジイン架橋ポルフィリン三量体が高収率で生成することを明らかにした。同様の基質に対して銅を用いた **Glaser** カップリングを行うと、三量体ではなくブタジイン架橋ポルフィリン二量体が生成することが既に報告されている。この選択性の違いは炭素-炭素結合形成時における反応機構の違いに由来すると考えられる。通常、環状多量体の高効率な合成は難しい。この三量体のブタジイン部位は硫化ナトリウムによりチオフェンへと変換することが可能であるため、環状多量体を高効率に合成する一つの手法として有望である。

さらに、申請者はパラジウム触媒を用いたポルフィリンの直接アリール化反応をメゾ-ホルミルポルフィリンに対して適用すると、ホルミル基を保持したまま β 位がモノアリール化されることを明らかにした。さらに、得られた β -アリール-メゾ-ホルミルポルフィリンに対して **McMurry** カップリングを適用することにより、新規ビニレン架橋ポルフィリン二量体を合成することに成功した。 β 位にアリール基がないビニレン架橋ポルフィリン二量体に比べて、その紫外可視吸収スペクトルでは大きな長波長シフトが見られた。これは β 位に導入されたアリール基がビニレンとポルフィリンのなす二面角の変動幅を制限するため、より効果的に π 共役が拡張したためであると考えられる。

以上のように申請者はポルフィリン多量体に関する研究を発展させた。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25年1月15日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降