

氏 名	いしづかともや 石 塚 智 也
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2776 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	Syntheses, Reactivities and Physical Properties of Novel Confused Porphyrinoids (新規混乱ポルフィリノイドの合成, 反応性, 物性に関する研究)
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

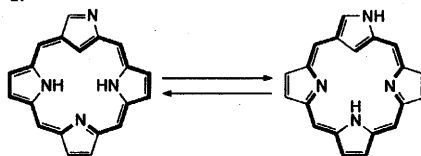
ポルフィリンは、ヘムやクロロフィルなどの生体内で非常に重要な働きをしている天然色素の基本骨格として知られているだけでなく、光・電子機能性材料やそれらを目指した超分子の構成単位としても積極的に利用されている。一方、最近、次々とポルフィリン類似骨格を持つ新規化合物が合成され、その多様で柔軟な分子構造に注目が集まっている。申請者は、ポルフィリン類の一種である、N-混乱ポルフィリン (NCP) の化学的特性や反応性について詳細な検討を行った。NCPは、古田らのグループが“混乱”と名付けた、ピロール環の1つが α 位、 β' 位で結合した骨格を有する。この特異な構造により、NCPは、通常のポルフィリンには見られない諸性質を示し、機能性材料への応用展開に対する期待が高まっている。

申請者は、本研究において、1) NCPの環外周窒素を介したNH互変異性、2) 環外周窒素を配位点として利用したNCP亜鉛(II)錯体の合成、3) NCPのハロゲン化、およびプロモ置換NCPから新規ポルフィリノイド、フューズポルフィリンへの変換反応、4) メソ位に sp^3 炭素を有する新規混乱ポルフィリノイドの合成と金属錯体について検討し、NCPのもつ基本的性質を種々明らかにした。

申請者は、まず、NCPが混乱ピロールの外周窒素と環内窒素間の水素交換による、NH互変異性 (Scheme 1) が存在することを見だし、 ^1H , ^{13}C , ^{15}N NMR, 動的NMR, X線構造解析などの手法を用いて、各互変異性体の構造決定、及び互変異性化反応の熱力学的パラメーターの算出を行なった。また、置換基効果、溶媒効果、濃度効果、同位体効果などの知見をもとに、この異性化の反応機構についても考察した。NCPは、ジクロロメタンなどの非極性溶媒中では、環内に3つの水素を有した構造(A)が、また、ピリジンやジメチルホルムアミド (DMF) などの水素受容性を有する極性溶媒中では、外周窒素に水素が結合した構造(B)が安定化されることを明らかにした。これらの互変異性体間に見られる吸収スペクトルの大きな変化は、肉眼でも朱から緑への鮮やかな色彩の変化として観察されることから、この互変異性の発見は、機能性光学材料、あるいは分子認識素子への展開につながる、NCP化学上重要な基礎的知見である。

NCPは、ポルフィリンと同様に、配位能を持つ原子が環状に配置されていることから、金属の良い配位子になることが期待される。実際に亜鉛(II)と錯化を試みたところ、ニッケル(II)、銀(III)、パラジウム(II)などの錯体でこれまでに知られていた、金属と内部炭素の間に共有結合を持つ、平面4配位型ではなく、NCPとピリジンやアルコールなどの配位子が軸配位した亜鉛(II)錯体が得られた。これらの亜鉛(II)錯体においては、中心の亜鉛(II)原子と内部炭素の間に共有結合は形成されておらず、炭素との間にサイド-オンのパイ配位があることを、X線構造解析やNMR測定により明らかにした。

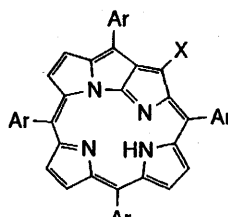
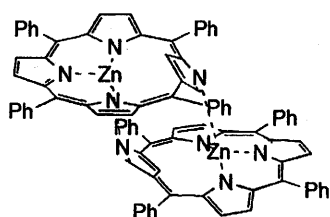
Scheme 1.



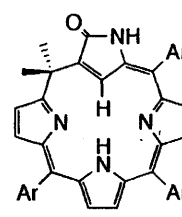
さらにまた、混乱ピロールの外周配位と、亜鉛(II)の軸配位の組み合わせにより、酢酸イオン架橋亜鉛(II)4核NCP二量体や、外周窒素がもう1分子のNCPに捕捉された亜鉛(II)イオンに互いに配位した。自己集積型NCP二量体については、内部配位と外周配位、柔軟な構造というNCPの特徴を生かした錯体であり、且つ、2つの色素が近距離で重なり合っていることから、光合成反応中心モデルの観点からも、その光化学挙動に興味を持たれる。

一方、NCPの反応性としては、混乱ピロール部位が高い反応性を示すこと、特に内部炭素が選択的に芳香族置換反応を受け、ニトロ、クロロ、ブロモ置換体などが高収率で形成されることを見だした。これらの内部炭素置換体に、さらにもう1等量のN-ブロモスクシンイミド(NBS)を加えると、外周 α 炭素が選択的にブロモ化され、得られた α -ブロモNCPがピリジン中で、特異な縮環構造を有するポルフィリン類縁体、N-フューズポルフィリン(NFP)に高収率で変換することも見だした。この反応では、まず混乱ピロールがメソ位との結合軸周りに回転し、続くHBrの脱離を経て縮環構造が形成される。NFPはその独特な縮環構造のために、吸収スペクトルにおいて、1000nmを超える長波長領域にまで吸収を有している。ポルフィンやNCPと比較して、小さなHOMO-LUMOギャップを持つことや平面性を強く保持していることから、有機半導体等への応用展開が期待されている。

また、申請者は、混乱ピロールの β 炭素側のメソ位にgem-ジメチル基を有するN-混乱カリックス[4]フィリン(NCCP)の合成に成功した。NCCPは、 sp^3 炭素により共役径が切断されているため、芳香族性とNCP金属錯体の安定性との関係、特に炭素-金属結合に及ぼす芳香族性の影響を見るうえで、非常に良い対照化合物である。実際に金属錯体化を試みたところ、ニッケル(II)、銅(II)、パラジウム(II)などの金属と安定な錯体を形成し、X線単結晶構造解析から内部炭素と中心金属の間に共有結合が存在することが認められた。金属-炭素結合を有する2価の銅錯体は非常に例が少なく、申請者の系がX線構造が得られた最初の例である。また亜鉛(II)やロジウム(I)との錯化では金属-炭素結合が形成されず、そのためにポルフィリン環の大きく歪んだ錯体を得られた。このような環の歪みは、吸収スペクトルの変化にも顕著に現れ、平面錯体のそれと比較して、長波長側の吸収帯がブロードで強度も弱くなっていることが観測された。



N-フューズポルフィリン



N-混乱カリックス[4]フィリン

これらの結果は従来のポルフィリン化学の範疇では、全く想定できなかったものであり、ポルフィリン異性体、類縁体のもつ多様な可能性を明らかにした点で、その意義は大きい。

論文審査の結果の要旨

パイ共役系大環状化合物の一種であるポルフィリン化合物は、その生体内における作用のみならず、近年、光・電子機能性材料としてのその幅広い応用が期待されている。本論文において、申請者は、ポルフィリン異性体の一種である、N-混乱ポルフィリン(NCP)の化学的特性に関して基礎的研究を行い、今後の機能性分子化を行なう上で、多くの重要な知見を得ている。まず、申請者は、NCPが示す特有のNH互変異性に着目し、NMRおよびX線構造解析から、各互変異性体の構造を決定し、さらに熱力学的考察をもとに、反応機構および互変異性の制御についても検討している。その結果、NCPは互変異性により際だった光化学特性や反応性の違いを示すことや、この互変異性が溶媒、置換基などによって制御が可能なことなどを明らかにし、NCP分子の機能化への足がかりを得ている。

次に申請者は、NCP亜鉛(II)錯体の合成、構造決定を行っている。この亜鉛(II)錯体は反応条件により、種々の錯体を定量的に作り分けられ、また得られたNCP亜鉛(II)錯体において、環内部炭素と中心亜鉛の間に共有結合ではなく、特異なサイド-オン型のパイ配位が存在することを明らかにしている。さらに混乱ピロールの外周部窒素が配位した二量錯体を得るなど、NCPのもつ構造的柔軟性と多様な配位様式を各種分光学的測定やX線単結晶構造解析を通して明らかにして

いる。

また申請者は、混乱ピロール環の高い反応性を利用して、NCPの位置選択的なハロゲン化反応を報告している。この過程で外周 α 位のプロモ化により、NCPが新規ポルフィリノイド、N-フューズポリフィリン (NFP) へと変換されることを見出している。NFPはその特異な縮環構造のために、長波長吸収などの興味深い物性を示す化合物である。さらに、求核剤により縮環部の架橋結合を切断すると、NFPからNCP骨格を再生できることを示し、NFPがNCP誘導体を合成する上での重要な中間体と成りうることを見出している。

さらに申請者は、メソ位の炭素が sp^3 となった、共役系の切れた混乱ポルフィリノイド、N-混乱カリックス[4]フィリン (NCCP) の合成にも成功している。この化合物を用いて、混乱ポルフィリノイドの金属錯体に対する芳香族性の影響、特に内部炭素-中心金属間の結合に対する影響を検討している。その結果、銅(II)-炭素結合を有する、これまでにほとんど報告例のない2価の銅錯体を安全に合成することに成功している。

以上のように、申請者は、新規なポリフィリン類縁体の合成や金属錯化、物性に関して多くの知見を得ており、今後、これらの化合物を機能性分子として展開する上でも、重要な指針を与えるものであり、本論文中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)称号に値するものであることを認める。

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。