

氏 名	はた 裕 士
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3030 号
学位授与の日付	平成 18 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	Regioselective Modifications of Porphyrin Analogs (ポルフィリン類縁体の位置選択的修飾反応)

論文調査委員	(主 査) 教 授 大 須 賀 篤 弘	教 授 時 任 宣 博	教 授 林 民 生
--------	------------------------	-------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

論文の内容は大きく二つに分けることができる。一つは環拡張ポルフィリンの環化付加反応である。ポルフィリンとは四つのピロールがメチン基を介してマクロ環を形成した 18π 電子系の芳香族化合物である。それに対し環拡張ポルフィリンとは、五つ以上のピロールを有する π 共役系を持った一連のポルフィリン類縁体のことをいい、多様な酸化還元状態をもち、複核金属配位が可能であるなどポルフィリンでは見られない性質を持つため、近年興味が待たれている。しかし、これまで環拡張ポルフィリンに対する反応性を調べた報告はほとんどない。そこで比較的合成が容易な、ピロール六つから成るヘキサフィリンと八つから成るオクタフィリンに対し、環化付加反応における反応性を調べた。結果としてヘキサフィリンと *o*-キシリレンとの Diels-Alder 反応、及びオクタフィリンとアゾメチンイリドとの 1,3-双極子付加反応において高い位置及び立体選択性が観察された。ヘキサフィリンの反応では、ヘキサフィリン環内部にある反転したピロール上の二重結合部位で反応が起こった。さらに、ヘキサフィリンとビス-*o*-キシリレン等価体との反応を行うと、内部二重結合を介してアントラセンで架橋されたヘキサフィリン二量体を合成することができた。オクタフィリンの反応では、一つ目のピロリジン環形成反応は構造の変化を伴って進行し、二つ目の反応は大きな構造の変化を伴わずに、オクタフィリン骨格のちょうど対称位置で速やかに起こり、ビス付加体を形成することが明らかになった。

もう一つはポルフィリンへの直接ホウ素化反応である。最近、Smith や Hartwig、宮浦らによってイリジウム触媒による芳香族 C-H 結合への直接ホウ素化反応が報告された。芳香族ホウ素化合物はホウ素置換基の変換反応やカップリング反応への適用によって多様な誘導体へと変換することができる。そこで、イリジウム触媒によるビスピナコールジボランを用いた直接ホウ素化反応がポルフィリンにも応用できないかを、5,15-ジアリールポルフィリンに対して検討した。その結果、ホウ素化反応は進行したが、その位置はこれまで様々な反応が起こりやすいとされていたメゾ位ではなく、反応性の低いピロール上のベータ位で選択的に進行している事が明らかになった。そこで不飽和結合や臭素など、種々の置換基を持つポルフィリンに対して同様の反応を行ったところ、立体障害のないかぎり、ベータ位で高位置選択的に反応が進行するのが観察された。このベータ位ホウ素化ポルフィリンの X 線結晶構造解析にも成功した。その結果、ポルフィリン平面とピナコールジボランの五員環平面とがほぼ同一平面上にあることが明らかとなり、ポルフィリンの π 軌道とホウ素の空の p 軌道とが相互作用していることが示唆された。一方、ベータ位が立体障害を受け、かつホウ素化の可能なフェニル基を持つポルフィリンに対してホウ素化反応を行うと、フェニル基上のメタ位で選択的に反応が進行した。しかし、この位置選択性は付近のポルフィリン上の置換基やフェニル基上の置換基の立体効果によって変えることができ、メタ-パラ位選択性を制御することができる。また置換可能なフェニル基とベータ位の両方を持つポルフィリンに対してホウ素化反応を行うと、ベータ位で優先的に反応が進行するのが観察された。このようにして得られたホウ素化ポルフィリンはビルディングブロックとしてホモカップリング反応やクロスカップリング反応などに適用でき、選択的なポルフィリン誘導体の合成へと展開することができる。

論文審査の結果の要旨

ポルフィリンは芳香族性を持つマクロ環化合物であり、ベータ位、メゾ位と呼ばれる二種類の置換可能な位置を持つ。この構造を持つ化合物は生理活性物質、機能性材料への応用が期待できるため、ポルフィリンの反応性を調べ、効率的な修飾方法を開発することは様々な分野の展開に有用である。また環拡張ポルフィリンとは拡張したポルフィリン類似の構造を持つ化合物の総称であり、多様な酸化還元状態をとり、複核金属配位が可能であるなど、通常のポルフィリンには見られない性質を持つために、近年興味もたれている。しかし、これまで環拡張ポルフィリンの反応性を調べた報告はほとんどない。こうしたことから、申請者は環拡張ポルフィリンの環化付加反応における反応性と、ポルフィリンへの直接ホウ素化反応における反応性の検討を行った。

申請者はヘキサフィリンと呼ばれる環拡張ポルフィリンに対し、*o*-キシリレンとの Diels-Alder 反応を行ったところ、反応がヘキサフィリン骨格の芳香族共役系に含まれない、環内部の反転したピロールのベータ位へ位置選択的に進行することを明らかにした。さらに、この反応性を利用して、ビス-*o*-オルトキシリレン等価体との Diels-Alder 反応により、内部のベータ位を介してアントラセン架橋したヘキサフィリン二量体を選択的に合成することに成功した。また、オクタフィリンに対し、アゾメチンイリドとの 1,3-双極子付加反応を行ったところ、オクタフィリン骨格の対称位置で二つの環化反応が位置選択的に進行することを明らかにした。

さらに申請者は、宮浦らによって報告されたイリジウム触媒を用いた直接ホウ素化反応によるポルフィリンのホウ素化反応を試みた。その結果、ホウ素化は従来高い反応性をもつとされてきたメゾ位ではなく、ベータ位で位置高選択的に進行することを明らかにした。これは、ベータ位選択的な反応の初めての報告である。ホウ素官能基はその後の反応によって多様な誘導体へと変換できることから、有機合成上極めて有用である。実際、このホウ素化ポルフィリンがビルディングブロックとしてカップリング反応に使えることも確かめている。またこの反応は、ポルフィリン上のフェニル置換基への反応も立体効果によって位置選択的に行えることを明らかにした。これによって、フェニル基をはさんだポルフィリン多量体の効果的合成を行うことができる。

これらの結果は、ポルフィリン化学のこれからの展開に非常に有用なものである。環拡張ポルフィリンの位置選択的な環化付加反応が行えること、またポルフィリンのベータ位選択的なホウ素化反応によって、ベータ位の修飾が容易になったことの意義は大きい。

以上のように、申請者は環拡張ポルフィリン及びポルフィリンの位置選択的な反応を見出し、その反応性を利用した誘導体の合成が可能であることを明らかに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。