

学 位 審 査 報 告 書

(ふりがな) 氏 名	さいとう しょうへい 齊藤 尚平
学位 (専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 年 月 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) Transformation of π -Conjugated Systems on <i>meso</i> -Aryl Expanded Porphyrins (メゾアリアル環拡張ポルフィリンの π 共役系変換)	
論 文 調 査 委 員	(主査) 大須賀 篤弘 教授 林 民生 教授 丸岡 啓二 教授

理 学 研 究 科

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	斉藤 尚平
論文題目	Transformation of π -Conjugated Systems on <i>meso</i> -Aryl Expanded Porphyrins (メゾアリール環拡張ポルフィリンの π 共役系変換)		
(論文内容の要旨)			
ポルフィリンの大環状類縁体である環拡張ポルフィリンは、柔軟性の高い環状π共役系をもつことに加え、金属配位能、可逆的酸化還元能、水素結合能にも長けた一連の化合物群である。申請者は、7つのピロールユニットからなるヘプタフィリンをはじめとした環拡張ポルフィリンを扱い、そのπ共役系を大胆に変換して新規π電子系を創り出す手法を数多く発見した。 ペンタフルオロフェニル置換ヘプタフィリンは無極性溶媒中では8の字型にねじれたヒュッケルトポロジ構造を保って32π反芳香族性を発現するのに対し、極性溶媒中低温ではメビウス構造が優勢となり32π芳香族性を発現することを明らかにした。一方、2,6ジクロロフェニル置換ヘプタフィリンでは置換基のオルト位の立体障害による影響で溶媒の極性にかかわらずメビウス構造が優勢となることも示した。また、金属錯化を用いることでヘプタフィリンの8の字型構造やメビウス構造が固定できることを示した。さらに、無極性溶媒中ペンタフルオロフェニル置換ヘプタフィリンをトリフルオロ酢酸で滴定すると、はじめは分子内水素結合で8の字型反芳香族構造をとっていたヘプタフィリンが、トリフルオロ酢酸と分子間水素結合を形成することによりいくつかのピロールが反転し結果としてメビウス芳香族構造を示すことを明らかにした。またこの変化に伴い、ヘプタフィリンの二光子吸収断面積の値が1800GMから6600GMへと著しく増加していくことも報告した。 ペンタフルオロフェニル置換ヘプタフィリン、トリフルオロメチル置換ヘプタフィリンにアミン存在下で3臭化ホウ素を作用させることにより、ヘプタフィリンのπ共役系がちぎれ、それぞれの置換基を有するサブポルフィリンを得られることを発見した。ペンタフルオロフェニル置換サブポルフィリンは既存のアリール置換サブポルフィリンの中で最もブルーシフトしたSoret-like吸収帯を示し、通常のサブポルフィリンよりも青に近い緑の蛍光を示した。また、トリフルオロメチル置換サブポルフィリンは過去に報告されたどのサブポルフィリンよりもブルーシフトしたSoret-like吸収帯を示し、さらに興味深いことに通常のサブポルフィリンの分子軌道と比べてHOMOとHOMO-1が逆転していることを明らかにした。 各種ヘプタフィリン銅錯体が珍しいT型の2価3配位錯体であることを示し、特に銅二核錯体においては空気中の酸素によって徐々に酸化開裂を起こし、非環状の完全π共役らせん型銅錯体を与えることを示した。X線結晶構造解析によってこの錯体の共役上の最大二面角が20度と小さく、吸収スペクトルにおいて1260nmにも及ぶ吸収帯が観測されたことから、π電子がらせん状の骨格に沿って効果的に非局在化していることを示した。また、磁化率測定かららせん状銅錯体の銅の酸化状態が二つとも2価であること、それらの間で反強磁性的スピン相互作用が働いていることを示し、ESR測定では励起三重項状態の存在を確認した。さらに量子計算により錯体のスピン密度がらせん状の骨格に沿って広く分布していることがわかり、このことから効果的に非局在化したπ共役系が構築されていることが支持された。 本研究は、環拡張ポルフィリンのπ共役系を捻る、ちぎる、切るというユニークな手法で新規π電子系の構築に成功したものであり、その意義は大きいと考えられる。			

(論文審査の結果の要旨)

環拡張ポルフィリンは様々な長さの環状 π 共役系に由来した色彩豊かな吸収をもたらし、芳香族性や二光子吸収といった物性を発現する。また、配位性・水素結合性のピロール窒素を数多く有していることから、各種金属錯体を形成したり、あるいはアニオンを捕まえたりすることが可能となる。さらに、ピロール窒素のアミン型とイミン型の変換に伴ってプロトンの授受を行うことができるため、複数の中性な酸化還元状態を実現する。

申請者は、7つのピロールからなるヘプタフィリンに代表されるような環サイズが比較的大きく柔軟性の高い環拡張ポルフィリンを扱い、金属錯化、プロトン化、分子内環化、酸化還元などの手法を引き金としてそれらの π 共役系の幾何学構造と電子構造が大胆に変換される化学的現象を数多く発見し、新たに得られた π 電子系の物性や各現象の一般性について明らかにしてきた。

まず申請者は、それまで環サイズ選択的な合成が報告されていなかったメゾアリアル置換ヘプタフィリンの選択的かつ効率的な合成法を開発した上で、柔軟な環状 π 共役系を有するヘプタフィリンの置換基効果、溶媒効果、温度効果を詳細に調べ上げ、溶液中と固体中におけるヘプタフィリンの幾何学構造と電子構造、それに伴い発現する光物性や芳香族性を明らかにした。特に、ヘプタフィリンに酸塩基操作を施すことで、ヒュッケル反芳香族性とメビウス芳香族性のスイッチングを実現したことは意義深い。

また申請者は、7つのピロールからなる 32π 共役ヘプタフィリンが、銅(II)試薬とホウ素(III)試薬を順番に作用させることで、3つのピロールからなる 14π 共役サブポルフィリンと4つのピロールからなる 18π 共役ポルフィリンを与えることを発見した。この方法で得られたサブポルフィリンは通常の合成法では得られないタイプのものであり特有の光物性を示したことから、ヘプタフィリンの分裂反応が「サブポルフィリンのトップダウン合成」としての価値を帯びていることを明らかにした。

さらに申請者は、各種ヘプタフィリン銅2核錯体が過去に例のないT型の銅2価3配位形式をとっていることを示した。特に、ヘプタフィリン銅2核錯体、亜鉛銅異核錯体に関しては配位不飽和な銅(II)とピロール環の間の相互作用が働いており結果として4配位的な電子状態となっているのに対し、四重縮環ヘプタフィリン銅単核錯体の場合はそのような相互作用を伴わない正真正銘の3配位形式であることを明らかにした。さらに、ヘプタフィリン銅2核錯体は空気中の酸素と反応して環状 π 共役系の位置選択的酸化開裂を引き起こし、結果として π 共役らせん型銅錯体を与えることを発見した。この錯体は π 共役系がらせん骨格に沿って効果的に非局在化していることから過去に報告された π 共役らせんとは異なるもので、分子ソレノイドへの応用が期待される、大変興味深い化合物である。

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22年1月19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。