

(論文内容の要旨)

サブポルフィリンは、ピロール環 3 つがメチン炭素を介して縮合した環縮小ポルフィリンである。サブポルフィリンは世界中の研究者によって注目され、物性面で多大な期待が持たれながらも合成法さえ無い完全に未知の化合物であった。申請者は、ホウ素を鋳型としたピロール類の 3 量環化反応を開拓し、世界で初めてサブポルフィリンの合成に成功するとともに多くの類縁体合成を行い「サブポルフィリンの化学」という新しい分野を築き上げてきた。

ピリジン-トリピロリルボランを原料とするメゾ-アリアルサブポルフィリンの合成法を独自に開拓し、メゾ位に種々のアリアル置換基を有するサブポルフィリンの合成ルートを確立した。この合成法により得られた一連のサブポルフィリンの分光学的・電気化学的特性を調べることで、サブポルフィリンがメゾ位のアリアル基による置換基効果を大きく受けることを見出した。また、アリアル基上にニトロ基やアミノ基などの強い電子求引性又は供与性置換基を導入することでサブポルフィリンが電子のドナー及びアクセプターとして働き、分子内電荷移動相互作用をすることが分かった。特に、4-アミノフェニル基を導入したサブポルフィリンでは、蛍光量子収率が 13% から 60% にまで増大し、可視領域での大きなスペクトル変化をもたらした。この性質を用いて、サブポルフィリンとアザクラウンエーテルを連結させた分子においてアルカリ・アルカリ土類イオンの呈色センサーへの応用にも成功した。

サブポルフィリンのメゾ-アリアル基はオルト位に置換基を持たない場合、高速で自由回転が可能であり、これによりメゾ位での π 共役は途切れることなく拡張することができる。菌頭反応を用いてメゾ位にオリゴ(1,4-フェニレンエチニレン)を導入すると、サブポルフィリンの吸光係数、蛍光量子収率がユニット数に応じて増大した。また、2 光子吸収断面積も、飽和傾向を示すことなく増大し、最大で 1340 GM を記録した。

サブポルフィリン環の中心に配位したホウ素原子は、強酸・強塩基を作用させても脱離しないが、一方で環に対して垂直に結合した軸配位子は定量・可逆的に変換可能である。この性質を利用して、末端部にカルボキシル基を有するサブポルフィリンの定量的な環状 2 量化に成功した。この 2 量体はメタノールで処理することで再び定量的に単量体を与える。そのため、この手法を用いてカルボキシル基の位置や数を変化させることで様々な多量体へと導くことが可能であると考えられる。

サブポルフィリンをビフェニルで架橋した 2 量体では、3,3'-と 4,4'-の連結位置の違いにより分光特性に大きな違いが現れた。軌道計算の結果より、4,4'-ビフェニレン架橋体では結合を介したサブポルフィリン間の相互作用が大きく、これにより吸収・蛍光スペクトルが大きな摂動を受けていることが分かった。

また、サブポルフィリン特有のお椀型構造を活かして、かご型サブポルフィリンの合成にも成功した。3 つのメゾ-アリアル基をアルキル鎖で連結することで溶媒分子の取り込み、螺旋反転の制御など特徴的な物性が現れた。

本研究は、全く新しい色素を合成法から開拓し応用レベルに至るまで展開することで有機化学の新領域を創成したものであり、その意義は非常に大きいと考えられる。

(論文審査の結果の要旨)

サブポルフィリンはピロール環 3 つがメチン炭素架橋によって縮合した環縮小ポルフィリンである。通常、4 つのピロール環を有するポルフィリンの構造に対し、ピロール環が 5 つ以上からなる環拡張ポルフィリンの化学は歴史も深く多くの研究がなされているが、“環縮小ポルフィリン”であるサブポルフィリンに関しては、合成法さえ発見されていなかった。申請者は本論文において、サブポルフィリンの合成法を開拓するとともに、種々の類縁体合成、構造決定、そして物性応用を行った。

申請者はピリジン-トリピロリルボランを原料としたアリアルアルデヒドの酸縮合によりメゾ-アリアルサブポルフィリンが再現性良く得られる方法を確認した。この合成法をもとに様々なアリアル基をサブポルフィリンのメゾ位に導入し、その物性変化を調べた。メゾ位のアリアル基がオルトに置換基を持たない場合、サブポルフィリンとメゾ-アリアル基の 2 面角が約 40° にまで小さくなっていることを X 線結晶構造解析から明らかとした。また、温度可変 NMR の解析からは、メゾ-アリアル基が -90°C においても十分な速さで回転運動をしていることを見出した。これによりサブポルフィリンはメゾ-アリアル基との π 共役を有効に保ち、その結果、置換基効果を大きく受けることが解明された。申請者は、この大きな置換基効果がサブポルフィリンの物性変化に利用できると考え、メゾ位にオリゴ(1,4-フェニレンエチニレン)鎖を導入して共役拡張によるサブポルフィリンの蛍光量子収率の増加にも成功した。また、メゾ位に強い電子ドナーやアクセプターを導入すれば、サブポルフィリンは分子内電荷移動相互作用を起こし、蛍光や吸収スペクトルに大きなシフトを起こすことも見出した。中でも、4-アミノフェニル基を導入することでサブポルフィリンの蛍光量子収率は 60% にまで増大することを発見し、アミノ基をアザクラウンで代用することでイオンセンサーの開発にも成功した。

また、申請者はサブポルフィリンの 2 量体の合成と色素間相互作用の研究も行った。サブポルフィリンの中心に強固に配位したホウ素原子の性質を活かして、カルボキシル基を有するサブポルフィリンの定量的な 2 量化に成功した。また、ビフェニルによって架橋したサブポルフィリン 2 量体では 4,4'-ビフェニル架橋の場合に結合を介した強いサブポルフィリン間の相互作用があることを発見した。

さらに、申請者はサブポルフィリン特有のお椀型構造を用いてかご型サブポルフィリンの合成にも成功した。このかご型サブポルフィリンは、アルキル基の長さを変えることで内部空孔の大きさが調節可能であり、これによってゲスト分子のとりこみや π - π 相互作用など特異的な相互作用が発現できることを発見した。

以上のように申請者はサブポルフィリンの化学を合成法から立ち上げ、類縁体合成、応用に至るまで飛躍的に発展させてきた。この業績は非常に高く評価できる。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、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。