

(論文内容の要旨)

1. ポルフィリンを3次元的に規制した構造に配置することにより、単量体にはない機能を発揮することが期待される。そこで本論文では分子内メゾ-メゾカップリングによる3次元的に配列したポルフィリンアレイの合成に挑戦し、スペーサーでつながれたポルフィリン6量体及び5量体の合成に成功した。

メゾ-メゾ結合ポルフィリン多量体は、近接した距離でポルフィリン同士がつながっているために相互作用がつよく、また、隣り合うポルフィリン面同士はほぼ直交するという独特の形状を持っており、非常に興味深い分子モチーフである。これまでに銀塩酸化反応を用いて様々なポルフィリン多量体が合成されている。さらにメゾ-メゾ結合ポルフィリンをDDQ-Sc(OTf)₃で強力に酸化することで、 π 共役平面がさらに広がった縮環ポルフィリン(ポルフィリンテープ)が得られる。申請者は分子内銀塩酸化の手法を用いることによって、1,3,5-トリ置換ベンゼンをスペーサーとした3量体から、分子間カップリングによる6量体合成を経て、希釈条件下で分子内カップリングすることによってメゾ-メゾ結合ポルフィリン2量体3つからなる6量体の合成に成功した。この化合物は通常のメゾ-メゾ結合ポルフィリン2量体と比較して、ダイマーユニットが接近する事により歪んでいることが吸収スペクトル等から明らかとなった。また、同様の手法によってポルフィリンをスペーサーとした5量体から、中心のポルフィリンが二つのダイマーに挟まれた5量体も合成した。さらに、強力に酸化することで縮環反応にも成功した。この縮環2量体を含む5量体は、内側のポルフィリンモノマーの蛍光が外側のダイマーと空間を介した相互作用によって大幅に消光し、効率の良い励起エネルギー移動が起こっていることを明らかにした。

2. 5つ以上のピロールユニットから形成され、ポルフィリンよりも大きな π 共役系を持つ環拡張ポルフィリンは、それぞれが特異な物性を有し、金属との錯形成や分子認識等、ポルフィリン類縁体としてだけではなく独自の化学が展開しつつある。環拡張ポルフィリンは機能性色素として期待される優れた機能を有するため、環拡張ポルフィリンの周辺置換基を直接修飾することは、新たな材料を非常に容易に提供しうるが、これまでにそういった合成例はなかった。そこで、申請者は今回周辺置換基の直接ホウ素化について検討し、イリジウム触媒によるビスピナコールジボロンを用いたホウ素化反応を環拡張ポルフィリンに対して応用した。メゾアリアルヘキサフィリンに対して検討を行った結果、熱に比較的安定な2,6-ジクロロフェニルヘキサフィリンの、立体的に空いたフェニル基の4位にホウ素化が進行した。またこのホウ素化ヘキサフィリンに対してパラジウム触媒を用いたカップリング反応も成功した。

以上の研究はこれまでにない機能性色素を創出した点で意義深い。

(論文審査の結果の要旨)

ポルフィリン類縁体は化学修飾によって母核のポルフィリンの機能を拡張することができる。申請者はポルフィリン及び環拡張ポルフィリンの新しい機能化の方法を探索した。

本論文では分子内メゾ-メゾカップリングによる 3 次的に配列したポルフィリンアレイの合成に挑戦し、スペーサーでつながれたポルフィリン 6 量体及び 5 量体の合成に成功した。ポルフィリンを 3 次的に規制した構造に配置することにより、空間を介して相互作用するポルフィリン多量体を構築した。

申請者は分子内銀塩酸化の手法を用いることによって、1,3,5-トリ置換ベンゼンをスペーサーとした 3 量体から、分子間カップリング 6 量体を経て、希釈条件下で分子内カップリングすることによって、3 つのメゾ-メゾ結合ポルフィリン 2 量体からなる 6 量体の合成に成功した。メゾ-メゾ結合ダイマーユニットのコンフォーメーションと吸収スペクトルの詳細な解析から、溶液中の構造を推定した。また、同様の手法によってポルフィリンをスペーサーとした 5 量体から、中心のポルフィリンが二つのダイマーに挟まれた 5 量体も合成した。さらにこれを強力に酸化することで、縮環反応にも成功した。このような 3 層にスタックしたポルフィリン多量体の合成例はこれまでほとんど無かった。この 5 量体は、内側のポルフィリンモノマーの蛍光が外側のダイマーとの相互作用によって大幅に消光することから効率の良い励起エネルギー移動が起こっていることを明らかにした。

さらに申請者は、5 つ以上のピロールユニットから形成されポルフィリンよりも大きな π 共役系を持つ環拡張ポルフィリンの新たな機能化に挑戦した。環拡張ポルフィリンは機能性色素として期待される優れた機能を有するため、環拡張ポルフィリンの周辺置換基を直接修飾することで、新たな材料を非常に容易に提供しうる。申請者は、周辺置換基の直接ホウ素化について検討し、イリジウム触媒によるビスピナコールジボロンを用いたホウ素化反応を環拡張ポルフィリンに応用した。熱に比較的安定な 2,6-ジクロロフェニルヘキサフィリンに、イリジウム触媒を用いてホウ素化反応を試みたところ、立体的に空いたアリアル基の 4 位に対してホウ素化が進行することを明らかにし、またこのホウ素化ヘキサフィリンに対してパラジウム触媒を用いたカップリング反応にも成功した。

以上のように申請者はデザインされた 3 次元ポルフィリン多量体を合成し、各種スペクトルからこの化合物の構造解析を行った。また、環拡張ポルフィリンの新たな反応性を開拓し、今後のさらなる機能開拓への足がかりを築いた。これらの業績は高く評価でき、よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。また、主論文及び参考論文に報告されている研究業績を中心とし、これに関連する研究分野について試問を行った結果、合格と認めた。