

学位論文の要約

題目 Studies on Novel Silicon Complexes of Expanded Porphyrins
 (新規な環拡張ポルフィリン-ケイ素錯体に関する研究)

氏名 石田 真一郎

第 1 章 緒論

5 つ以上のピロール環を有する環拡張ポルフィリンは巨大で柔軟な π 共役系を有し、近赤外領域に及ぶ光吸収特性や、金属複核錯体の形成、芳香族性-反芳香族性スイッチング、メビウス芳香族性の発現といった通常の π 共役系分子には見られない興味深い特性を示す。最近では金属イオンの他にもホウ素やリンといった典型元素とも錯体を形成し、それぞれ骨格転位反応やメビウス反芳香族性の発現が報告されてきた。このような新規物性の発現には、典型元素特有の立体・電子的効果が重要な役割を担っている。一方ケイ素錯体についてはこれまで報告がなく、他のポルフィリン類縁体に目を向けても例は非常に限られていた。そこで申請者は、環拡張ポルフィリン-ケイ素錯体に着目し、その合成法や基礎物性の解明、ケイ素の特性を活かした新規物性の発現を目的とし、本研究に着手した。

第 2 章 メビウス芳香族性を示す[28]ヘキサフィリン-ケイ素錯体の合成および置換基効果とその反応性

[28]ヘキサフィリンに対し CH_3SiCl_3 を塩基存在下作用させることで、メビウス芳香族性を示す[28]ヘキサフィリン-ケイ素錯体を得ることに成功した。錯体中のケイ素原子は三方両錐型の 5 配位構造を有しており、その三次元的な配位構造によりヘキサフィリン骨格が効果的にメビウス型構造に固定化されていることがわかった。また、異なるケイ素試薬を用いることで錯体中心上に異なる置換基を導入でき、ヘキサフィリンに対して置換基効果を示すことを合わせて見出した。

このケイ素錯体の反応性を確かめるため玉尾酸化による変換を試みたところ、対応する β -ヒドロキシヘキサフィリンが得られた。このヒドロキシヘキサフィリンはケイ素原子による骨格の固定化がないにもかかわらず、ヒドロキシ基を含む分子内水素結合によりメビウス型構造に固定化されていることを見出した。

第3章 二重 N 縮環[24]ペンタフィリン-ケイ素錯体の合成：ケイ素の配位数変化を用いたメビウス芳香族性の制御

二重 N 縮環[24]ペンタフィリン-ケイ素錯体についてもその合成・単離に成功し、5 配位ケイ素中心を有することや明確な 24π メビウス芳香族性を示すことを明らかとした。このケイ素錯体にフッ素イオンを添加することで新たにケイ素-フッ素結合を形成し、八面体型 6 配位ケイ素を有したモノアニオン性のシリカートを得ることに成功した。NMR および吸収スペクトルから、この 6 配位錯体では 5 配位錯体よりも強いメビウス芳香族性を示すことがわかった。X 線結晶構造解析の結果から、ケイ素原子の配位数変化が配位構造の変化とそれに伴う色素構造変化を引き起こし、結果として芳香族性に摂動を与えていることを明らかにした。この配位数変化は可逆であり、特定の 2 構造間での分子構造およびメビウス芳香族性の制御に成功した。

第4章 38π 、 37π 、 36π 電子系を有したオクタフィリン-ケイ素二核錯体の合成：芳香族性の相互変換およびラジカルカチオン種の生成

広い内部空孔を有したオクタフィリンを用いて[38]-および[36]オクタフィリン-ケイ素二核錯体を合成し、それぞれ 38π 芳香族性、 36π 反芳香族性を示すことを見出した。この[38]オクタフィリン-ケイ素二核錯体に FcPF_6 を作用させることで、 37π 電子系を有したラジカルカチオンを単離することに成功した。これら 3 つの錯体は同じ 8 の字型構造を有することから、各電子系における詳細な物性の比較を行った。その結果、結晶構造中でのラジカルカチオンの HOMA 値・共役系の最大ねじれ角は、それぞれ 38π および 36π ケイ素錯体の中間の値をとることを実験的に明らかとした。奇数電子系を含む複数の連続した電子数を有した化合物の物性を比べた例は極めて珍しく、環状 π 共役系分子の基礎物性について重要な知見を与える結果である。

第5章 メゾベンゾイルヘキサフィリンの合成と物性

これまで申請者は環拡張ポルフィリン-ケイ素錯体の合成に注力してきたが、ケイ素-窒素結合の不安定さから、しばしばケイ素錯体の分解が見られていた。そこで申請者は、ケイ素を含む典型元素錯体を安定化させるため、酸素原子を配位子場に有したメゾベンゾイルヘキサフィリンを設計した。実際に合成したベンゾイルヘキサフィリンは 28π 反芳香族性を示し、NNNO 型の配位子場を有していることが明らかとなった。錯体形成能に関する予備的な知見として、ホウ素錯体、ロジウム錯体、および金錯体の合成を行い、それぞれの物性を評価した。