

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	やまぐち しげる 山 口 滋
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) Studies on Metallation of β -Pyridyl Porphyrins (β ピリジルポルフィリンの錯化挙動に関する研究)	
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

京都大学	博 士 (理 学)	氏名	山口 滋
論文題目	Studies on Metallation of β -Pyridyl Porphyrins (β ピリジルポルフィリンの錯化挙動に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
ポルフィリンは自然界で様々な重要な役割を果たしている。ポルフィリンは中心の空孔で様々な金属に配位できる。中心金属はポルフィリンの機能発現に欠かせないため、古くから研究されてきた。一方で、環外縁部で金属との錯化を行う研究はほとんどなく、特に、外縁部の金属を置換基で安定化した例はなかった。しかしベンゼン環では、そのような手法は一般的である。錯体の高い安定性から種々の研究が可能になる。申請者はイリジウム触媒の C-H 直接ホウ素化により得られる β ホウ素化ポルフィリンと 2-ヨードピリジンとの鈴木・宮浦反応により、環外部に配位部位を導入した。合成した β ピリジルポルフィリンを用いて金属との錯化を行い、錯体の構造・性質を調べた。 1. 配位子とパラジウム塩とを反応させ、ピンサーパラジウム 2 価錯体を得た。錯化に伴いポルフィリン環が大きく歪む。また紫外可視吸収スペクトルにおいて、吸収波長が大きく長波長シフトした。外側の金属により触媒反応もまわった。白金での錯化も検討した。白金ではパラジウムと異なり 2 価に加え 4 価も安定である。価数の変化によるポルフィリン環の性質の変化を調べた。合成はパラジウム錯体と同様に行った。得られた 2 価の白金錯体と塩化銅(II)を反応させ、4 価の白金錯体を得た。さらに 2 価錯体の白金上の塩素をフェニル基に変えた。これとヨウ素を反応させると、メゾ位にフェニル基を持つポルフィリンが得られた。生成した白金 4 価錯体から還元的脱離が起こると考えられる。ベンゼン環のピンサー錯体では同様にして安定な 4 価白金錯体得られる。ベンゼン環とは異なる反応性である。 2. β モノピリジルポルフィリンと白金塩との錯化を検討した。ポルフィリン環上の sp^2 C-H 結合と、溶媒として用いた DMF 上の sp^3 C-H 結合が同時に切断され、DMF を持つ白金ポルフィリン錯体得られた。また、ピリジルポルフィリンと 4 価の白金塩とを反応させて白金 4 価架橋ポルフィリン 2 量体を得た。X 線構造解析から、ポルフィリン平面同士が平行になっていることがわかった。対応するベンゼン類縁体のフェニルピリジン白金 4 価錯体では、フェニル基のなす平面同士は直交している。この違いは、外部白金の配位環境にあわせてポルフィリン環が歪むことによる。対面型の構造のため、この錯体には螺旋性がある。両エナンチオマーはキラルカラムにより分離できた。純粋な光学活性体の白金 4 価錯体を還元すると螺旋の反転が起こり、逆の螺旋性をもつ白金 2 価架橋ポルフィリン対面型 2 量体得られた。 3. ルテニウムターピリジン錯体と β ピリジルポルフィリンからピンサー型錯体を得るための検討を行った。すると、ポルフィリンがルテニウムに η^2 で π 配位した錯体得られた。金属 η^2 ポルフィリン π 錯体の初の合成例である。通常、安定 $\eta^2 \pi$ アレーン錯体の合成には電子豊富な金属が必要である。ルテニウムへのアレーンの $\eta^2 \pi$ 配位は弱く合成例は非常に少ない。今回の錯体はシリカゲルカラムでも単離可能である。ポルフィリン環とターピリジンとの $\pi \pi$ 相互作用により $\eta^2 \pi$ 配位が安定化されていると考えられる。ルテニウム上の配位子として、ビピリジルベンゼンも適用可能である。 本研究はポルフィリン外縁部へ配位部位を導入し錯化を行うという新しい概念の有用性を示したものである。ポルフィリン化学のみならず、有機金属化学・錯体化学においても大きな貢献を果たすものとして意義深い。			

(論文審査の結果の要旨)

ポルフィリンは古くから研究されている重要な色素である。最近ポルフィリンの β 位に位置選択的にホウ素化できることが大須賀教授らによって報告されている。申請者はこのホウ素化ポルフィリンを原料として、ポルフィリン環外部に配位部位としてピリジル基を導入した。申請者はこのピリジルポルフィリンを用いて新たな機能性ポルフィリン錯体の合成に挑戦した。ポルフィリンの広い π 共役平面に由来する斬新な構造および性質を明らかにした。

これまでポルフィリンの外周部の金属を置換基により安定化するという概念はなかった。申請者は外縁部にピリジル基を持つポルフィリンを合成し、パラジウムを導入することに成功した。外部金属による歪みの誘起など、構造や電子状態が大きく変わることを見いだした。ポルフィリン環の性質の置換基による調節は、ポルフィリンの機能発現に有用であるため、多くの研究例がある。今回のように外側の金属でポルフィリンの性質を大きく変換可能であることを示したことは斬新であり、興味深い。さらに白金の導入にも成功し、4 価錯体からのピンサー骨格とフェニル基との還元的脱離など、これまでにない反応性を明らかにした。ベンゼン環を骨格としたピンサー型の錯体は機能性錯体として、幅広く研究されている。ベンゼン環をもととする錯体とは異なる性質を見いだしたことは、新規ポルフィリン錯体の機能性錯体としての新たな可能性を示したものであり、ポルフィリン化学のみならず、有機金属化学・錯体化学的にも意義深い。

次に申請者は、環外部にピリジル基がひとつついたポルフィリンへの白金の導入を試みた。白金 2 価との反応では、溶媒である DMF とポルフィリン環上の異なる 2 つの C-H 結合が切断されて錯体を得られることを明らかにした。珍しい錯化様式である。また、この錯体でもポルフィリン環が大きく歪み、外部金属によるポルフィリンの構造・性質の調整の一般性を示している点から興味深い。また、白金 4 価の塩と反応させることで、白金で架橋されたポルフィリン対面型 2 量体を得ることに成功した。この対面型構造はポルフィリンの柔軟性に由来する構造である。この錯体が螺旋性を持つことを明らかにした。また錯体の純粋な光学活性体を還元することで、螺旋の反転が起こり、逆の螺旋性を持つ白金 2 価で架橋されたポルフィリン対面型 2 量体を得られることを明らかにした。これらの結果もポルフィリンの広い π 共役平面を活かした結果であり、興味深い。

更に申請者は、ポルフィリン環と金属上の平面 π 共役系分子との間の π π 相互作用により、ポルフィリンの金属への $\eta^2\pi$ 配位を安定化することに成功した。また、申請者は金属上の平面 π 共役系配位子を変えた錯体の合成にも成功し、その一般性も示した。通常は安定に合成することが難しい $\eta^2\pi$ アレーン錯体を π π 相互作用により安定化できたことは、一般の有機金属化学においても新たな可能性を示しており、意義深い結果であると言える。

以上のように申請者はポルフィリン環外部に配位部位を導入し錯化を行うことに成功し、新規ポルフィリン錯体の新たな可能性を見いだ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、平成 23 年 1 月 18 日に口頭試問を行った。その結果、合格と認めた。