

学 位 審 査 報 告 書

(ふ り が な) 氏 名	こいで たろう 小出 太郎
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 24 年 3 月 26 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 Open-shell Hexaphyrins (開殻系ヘキサフィリンの研究)	
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	小出 太郎
論文題目	Studies on Open-shell Hexaphyrins (開殻系ヘキサフィリンの研究)		
(論文内容の要旨)			
ポルフィリン類縁体である環拡張ポルフィリンは、大きなπ共役系と柔軟な骨格を有する大環状化合物であり、ユニークな構造や光物性を示すことが知られている化合物群である。中でも、ピロール環 6 つを含むヘキサフィリンは、その安定性や合成の容易さなどから最も研究が進んでいる環拡張ポルフィリンである。環拡張ポルフィリンは共役した環状パイ電子系に基づく強い芳香族性を有し、ピロール環を連結しているメチン炭素部位であるメゾ位に電子求引性の置換基を必要とし、それ以外の置換基を用いた場合には合成が困難であった。また、ピロール環のベータ位に由来する炭素上の置換基導入も、これまでにはほとんどなされたことがなく、誘導体の多様化が難しかった。			
<u>1. メゾフリーヘキサフィリン誘導体の一重項ビラジカル</u>			
向かい合う二つのメゾ位が無置換であるメゾフリーヘキサフィリンの金属錯体の合成を行う中で、ニッケル錯化を行った場合にその無置換であったメゾ位が 2 ヶ所とも酸素化された 26π 芳香族性の 2 核金属錯体が見出されることを見出し、新たな骨格として注目した。骨格自体の性質を調査するため、脱メタル化したところ、2 ヶ所のメゾ位の C-O 結合がケト型となり、共役の途切れた骨格を持つヘキサフィリンが得られた。 X 線結晶構造解析、質量分析などから、この化合物が閉殻構造の描けない非ケクレ型の構造を持つことがわかった。NMR では室温でブロードなシグナルを与えるのみであったが、温度を下げると徐々にシャープなスペクトルへと変化した。紫外可視吸収スペクトルでは、1400nm 付近にまで及ぶ長波長領域にも強い吸収が見られ、特異な電子状態を有することが示唆された。磁気物性測定も行い、理論計算とあわせてこの化合物が一重項基底のビラジカルであることを明らかにした。			
<u>2. ベータ位修飾ヘキサフィリンの外部刺激による可逆な多段階構造変化</u>			
本研究では、前駆体に置換基を導入してヘキサフィリンを合成し、ベータ位 4 か所にフェニル基を有するヘキサフィリンを合成し、その物性調査を行った。 このヘキサフィリンは、酸化還元によるπ共役系の変化に加え、溶液中で非常に柔軟に構造を変化させており、26π 状態では平面型、八の字型の平衡として存在する。また、還元体である 28π 系のヘキサフィリンに酸を加えることによって、ピロール環の窒素上がプロトン化され、ねじれたメビウス型の構造へと変化することも見出した。酸によるプロトン化は塩基で中和することによって可逆に変化することも確かめ、このヘキサフィリンが酸化還元とプロトン化・脱プロトン化による多段階の可逆な構造変化が可能であることを明らかにした。			
<u>3. ベータテトラフェニルヘキサフィリンの金属錯化による構造の固定化</u>			
2. で報告したベータテトラフェニルヘキサフィリンは柔軟に構造を変化させており、溶液中では複数の異性体の混合状態として観測されていた。酸を加えてメビウス構造へと変化した後も、2 種類の異性体の平衡として存在しており、NMR においても、低温では 2 セットのシグナルが観測されている。これら異性体の分割は困難であったが、28π 系の還元体をパラジウム錯化して構造を固定化することで異性体の分離が可能になると考え、錯化を行い、メビウス構造が固定化されたベータ位のフェニル基の位置が異なる 2 種類の異性体を合成し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによって分離し、X 線結晶構造解析によって構造を明らかにした。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

環拡張ポルフィリンは5つ以上のピロールユニットから構成されるポルフィリン類縁体で、ポルフィリンとは異なる独自の興味深い物性から独自の化学が展開されている。2001年、その画期的な合成法が発見されて以来、精力的に研究がなされてきたが、合成法の制約上、ピロール環を架橋しているメチン炭素部分であるメゾ位に電子求引性置換基が必須であり、置換基修飾に関してはいまだ難しい状態であった。申請者はピロールユニット6つからなるヘキサフィリンに関して、前駆体を工夫することによりこれまではなかった新規な構造を構築し、その物性測定を行った。

申請者は、トリピランを前駆体として、向かい合う二つのメゾ位が無置換であるヘキサフィリンを合成した。メゾ位は反応性が高くこれまでに安定なメゾ無置換型の環拡張ポルフィリンの例はほとんどなく、非常に新規性の高い化合物である。合成において、同時にメゾ位が1か所酸素化されたヘキサフィリンが得られることも見出し、様々な物性測定やX線結晶構造解析、理論計算も合わせて総合的に検討し、これが安定な中性有機ラジカルであることもつきとめている。

さらに金属錯化を行う中で無置換であった2か所のメゾ位がともに酸素化された新たな骨格の合成に成功し、これが安定な非ケクレ型一重項ビラジカルであることも明らかにしている。結晶構造解析や詳細な磁気物性測定なども行われており、今後のビラジカルの化学の発展にも大きく貢献する結果であると考えられる。

さらに、申請者は、ヘキサフィリンのベータ位への置換基導入を、前駆体のピロールに修飾を施すことによって合成することに成功しており、これまでにないなかったメゾアリアル環拡張ポルフィリン類のベータ位修飾に成功した。

この化合物は通常のヘキサフィリンと同様、酸化還元によって、 26π 系と 28π 系を可逆に変化させることができ、 26π 系では平面構造、 28π 系では八の字構造をとる。さらに 28π ヘキサフィリンに酸を加えることによって、水素結合により構造が変化し、ねじれたメビウス型の構造をとることも明らかにした。塩基によって中和すると元の 28π ヘキサフィリンに戻ることも確認しており、酸化還元と酸塩基による多段階スイッチとしての応用などに期待が持てる。

メビウス芳香族性は、ヒュッケル芳香族性の対になる概念であり、古くから理論的には予想されていたが構造的歪みのために合成は困難であった。2008年に、環拡張ポルフィリンを用いることで、実現が困難であった明確なメビウス芳香族性の発現に成功している。しかしながらその例はまだ少なく、環拡張ポルフィリンのメビウス構造の異性体の分離も、これまでは報告がなかった。

この化合物も、酸性溶液中では二つのメビウス構造の平衡が確認できたものの、分離は困難であったが、パラジウム錯化によって構造を固定化することにより、カラムクロマトグラフィーによって容易に分離できることも明らかにした。

以上のように、申請者は新規な開殻系ヘキサフィリンの合成と物性調査、ベータ位への置換基導入と多段階スイッチングおよびメビウス構造の異性体分離を達成している。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24年1月17日論文内容とそれに関連した口頭試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降