

報告番号	甲 第 12749 号
------	-------------

## 主論文の要旨

論文題目 Development of 10-Heterocorrole Chemistry

(10-ヘテロコロールの化学の発展)

氏 名 大森 裕士

### 論文内容の要旨

#### *Chapter 1. General Introduction*

ポルフィリンやポルフィリンに類似する骨格を持つ $\pi$ 共役化合物であるポルフィリノイドは、機能性 $\pi$ 共役系の代表的な分子であり、優れた光学的・電気化学的特性や内部での錯形成能をもつことから、古くから盛んに研究されている。また、ポルフィリノイドに対してヘテロ原子を導入したヘテロポルフィリノイドは、導入したヘテロ原子によりその物性が変化すると考えられ、興味もたれている。特にメゾ位の炭素原子をヘテロ原子に置き換えたメゾ改変ポルフィリノイドは、ヘテロ原子が $\pi$ 共役に直接導入されることから、その物性に対する影響は大きく現れると期待される。

10-ヘテロコロールはメゾ改変ポルフィリノイドの一つであり、ポルフィリンと同じくジアニオン型の配位子であるため、ポルフィリンと似た特徴をもちながらその電子物性をヘテロ原子によって制御できる。しかし、その合成例は少なく、これまでに報告されている10-ヘテロコロールは酸素、窒素、硫黄、セレンを導入したものに限られていた。近年のヘテロコロールに関する研究から、優れた物性・機能性を $\pi$ 共役分子にもたらすことがわかっているケイ素やホウ素、リンの10-ヘテロコロールへの導入には非常に興味もたれるが、それらの合成が困難なために報告されていない。このような背景のもと、本研究では窒素、ケイ素、ホウ素、リンを含む10-ヘテロコロールの効率的な合成法の開発および物性の解明を目的として研究を行った。

#### *Chapter 2. The Synthesis of Ni<sup>II</sup> and Al<sup>III</sup> 10-Azacorroles through Coordination-Induced Cyclization Involving 1,2-Migration*

電子環状反応は環状化合物を構築する上で非常に有用な手段の一つである。しかし、ポルフィリノイドの合成に電子環状反応を適用した例はほとんど報告されていない。本章では、窒素架橋ジピリン二量体に対して中心金属としてニッケルを導入することで電子環状反応を誘起し、10-アザコロールニッケル錯体を非常に高い収率で得ることに成功した。また、ジピリンの $\alpha$ 位に導入していたプロモ基またはフェニル基が $\beta$ 位へと転位していることを明らかにした。一方、中心に銅および亜鉛を導入した場合には、電子環状反応は進行しなかった。この違いを明らかにするために理論化学計算を行ったところ、イオン半径の小さいニッケルの導入により反応点が近くなっていることが示唆された。実際にニッケルと同程度のイオン半径をもつアルミニウムを導入したところ反応は進行し、10-アザコロールアルミニウム錯体が収率よく得られた。さらに、得られたプロモアザコロールからさまざまな誘導体の合成にも成功した。本反応はアザコロールに選択的にプロモ基を導入できるため、官能基化されたアザコロールを合成するうえで非常に有用である。

### **Chapter 3. Synthesis of Free-Base 10-Azacorroles**

ポルフィリノイドへの中心金属の導入はその物性を変化させる手法として有用である。さらに、ポルフィリノイド金属錯体は超分子化学や触媒反応にも利用されている。これらの金属錯体は、対応するフリーベース体に対して金属を導入することでしばしば合成されるため、フリーベース体を得ることはポルフィリノイドの研究において重要である。本章では窒素架橋ジピリン二量体の亜鉛錯体を前駆体とした分子内ホモカップリングにより、10-アザコロール亜鉛錯体が収率よく得られることを見いだした。さらに、得られた亜鉛錯体は酸により容易に脱メタル化され、対応するフリーベース体へと変換できた。これはメゾアリアル型アザコロールフリーベース体の初めての合成である。この合成法はメゾ位の置換基をさまざまに変えた場合でも同様に進行し、汎用性の高い手法であることがわかった。フリーベース体に各種金属塩を作用させることで、さまざまな金属錯体の合成にも成功した。これらの金属錯体の吸収スペクトルを調べた結果、アザコロールは非対称な構造に由来して通常のポルフィリンとは異なる吸収特性を示すことが明らかとなった。

### **Chapter 4. 10-Silacorroles Exhibiting Near-Infrared Absorption and Emission**

シロールはケイ素上の置換基の $\sigma^*$ 軌道と $\pi^*$ 軌道との相互作用からLUMOが安定化するため高い電子受容性、狭いHOMO-LUMOギャップをもつ。またその剛直な骨格に由来する優れた発光特性を示す。したがって、ポルフィリン骨格にケイ素を導入した場合にも、このような性質を付与できる可能性があり、非常に興味もたれる。本章ではジプロモジピリンニッケル錯体を前駆体とし、パラジウム触媒を用いたケイ素化反応を行うことで、ケイ素を含む初めてのメゾ改変ポルフィリノイドである10-シラコロールニッケル錯体の合成に成功した。得られたニッケル錯体から、フリーベース体および亜鉛錯体も得ることができた。化合物の吸収スペクトルを測定したところ、近赤外領域に達する吸収を示した。

さらにフリーベース体および亜鉛錯体は、溶液中で蛍光を発した。電気化学測定の結果、通常のポルフィリンと比較して LUMO が大きく安定化していることがわかった。この LUMO の安定化について明らかにするために理論化学計算を行ったところ、シロールと同様にケイ素上の置換基の  $\sigma^*$  軌道とポルフィリン骨格の  $\pi^*$  軌道との相互作用がはたらいっているためであることを明らかにした。

#### **Chapter 5. 10-Boracorrrole: A Novel Antiaromatic Porphyrinoid Containing Boron Atom**

ホウ素を含むヘテロールであるボロールは、ホウ素上の空の p 軌道に由来する高い電子受容性や  $4\pi$  共役系による反芳香族性、また 4 配位のボレート形成といったユニークな電子物性、反応性を示す。したがって、ボロール以外のホウ素を含む反芳香族化合物についてもその性質には興味もたれるが、それらの合成が困難であることから報告されていなかった。本章では 10-シラコロールを前駆体とし、ケイ素をホウ素へと変換することでホウ素を含む初めてのメゾ改変ポルフィリノイドである 10-ボラコロールの合成に成功した。得られた化合物のプロトン NMR スペクトルを測定したところ、ピロール環  $\beta$  位のピークは 3.5 から 4.0 ppm 付近に観測され、明確な反芳香族性を示した。これはホウ素上の空の p 軌道を含む  $16\pi$  の環状共役の結果である。また吸収スペクトルを測定したところ、反芳香族分子に特有な禁制の HOMO-LUMO 遷移に由来する弱い吸収が近赤外領域に見られた。さらにホウ素上をフッ素化することで 4 配位のフルオロボレートが得られ、その電子物性は大きく変化することを明らかにした。またこの化合物はホウ素上へのピリジンの配位が可能であり、反芳香族性によってホウ素上のルイス酸性が向上していることが明らかとなった。

#### **Chapter 6. 10-Phosphacorrrole: A Porphyrin Analogue Containing Phosphorus at the Meso-Position**

ホスホールは高い電子受容性を示し、リン上の化学修飾によりその電子物性が大きく変化する。またホスホールは折れ曲がった構造をとるため、リン上の非共有電子対は炭素の  $\pi$  電子系とは共役しづらく、芳香族性は非常に弱いことが知られている。このような点から、ポルフィリン骨格にリンを導入した場合にも、その芳香族性やリン上の修飾による電子物性の制御には興味もたれる。本章では、ジブロモジピリンニッケル錯体を前駆体とし、パラジウム触媒を用いた反応を行うことで、リンを含む初めてのメゾ改変ポルフィリノイドである 10-ホスファコロールニッケル錯体の合成に成功した。プロトン NMR スペクトルより、ホスファコロールは芳香族性を示すことを明らかにした。また温度可変 NMR スペクトルから、室温付近ではリン中心が素早く反転しており、その反転障壁は通常のホスフィンと比べてかなり小さいことがわかった。リン上の金属錯化や酸化にも成功し、それにもなって電子物性が大きく変化した。特にリン上を酸化した化合物は、弱いながらも反芳香族性を示すことがプロトン NMR および理論化学計算より明らかになった。

### **Chapter 7. Summary of This Thesis**

以上、本博士研究では、10-アザコロール、10-シラコロール、10-ボラコロール、10-ホスファコロールの合成法を開発した。10-アザコロールの合成ではこれまでの合成法を大きく上回る高い収率を達成し、フリーベース体の合成にも成功した。また、10-シラコロール、10-ボラコロール、10-ホスファコロールはそれぞれ、ケイ素、ホウ素、リンを含む初めてのメゾ改変ポルフィリノイドである。各種測定からこれらの化合物の物性について詳細に調べ、導入したそれぞれのヘテロ原子によってポルフィリンの電子物性が大きく変化していることを明らかにした。以上の結果は、ポルフィリンの電子物性や光物性を制御する新たな指針を示した点でポルフィリン化学における大きな意義をもつものである。さらに、ヘテロ原子が大きな共役中でも有効に $\pi$ 共役系と相互作用するという知見を得たことは構造有機化学や有機元素化学の観点から重要であると考えられる。