

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12749 号
------	---------------

氏 名 大森 裕士

論文題目

Development of 10-Heterocorrole Chemistry
(10-ヘテロコロールの化学の発展)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	山下 誠
委員	京都大学	教授	大須賀 篤弘
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

大森裕土君提出の論文「Development of 10-Heterocorrole Chemistry (10-ヘテロコロールの化学の発展)」は、共役上に窒素やケイ素、ホウ素、リンなどのヘテロ原子を含むポルフィリン類縁体である10-ヘテロコロールの効率的な合成法を開発し、それらの物性について明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、本研究の導入としてまず π 共役上にヘテロ原子を含む代表的な化合物群であるヘテロール類の特徴や応用例を説明し、有機材料としてのヘテロール類の有用性を示している。そしてより大きな共役系をもつ機能性 π 共役分子であるポルフィリンへのヘテロ原子の導入について述べ、10-ヘテロコロールがポルフィリンとヘテロールの両方の性質を併せもつ新たな機能性分子となりうることを説明している。さらに10-ヘテロコロールに関するこれまでの研究について説明し、その新たな合成法の開発と新規10-ヘテロコロールの物性解明を行うことの意義を述べている。

第2章では、電子環状反応を用いた10-アザコロールの合成法の開発について述べている。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、高収率で10-アザコロールニッケル錯体を得ることに成功した。またこのとき窒素架橋ジピリン二量体の α 位に導入していた置換基が、環化反応後に β 位へと転位していることを明らかにした。一方、中心に銅または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10-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。

第3章では、10-アザコロールフリーベース体の合成法の開発について述べている。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反応により、10-アザコロール亜鉛錯体が収率よく得られることを発見した。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例である。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といえる。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。

第4章では、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-シラコロールを合成し、その物性について調べている。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、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の安定化について理論化学計算を用いて考察し、シロールと同様にケイ素上の置換基の σ^* 軌道とポルフィリン骨格の π^* 軌道との間の相互作用がはたらくことを見出した。ポルフィリン骨格のような大きな共役中においてもこのような軌道相互作用が有効に働いたことは有機元素化学の観点から重要な知見である。

第5章では、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-ボラコロールを合成し、その物性を明らかにしている。10-シラコロールニッケル錯体を前駆体とし、ケイ素をホウ素へと変換することで10-ボラコロールニッケル錯体の合成に成功した。得られた化合物のプロトンNMRスペクトルから、10-ボラコロールが明確な反芳香族性を示すことを明らかにした。これはホウ素上の空のp軌道を含む 16π の環状共役の結果である。また吸収スペクトルの測定から、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を近赤外領域にもつことがわかった。さらにホウ素上へのフッ化物イオンやピリジンの配位により4配位のポレートが得られ、その電子物性を大きく変化させることに成功した。

第6章では、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-ホスファコロールを合成し、その物性について述べている。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反応を行うことで10-ホスファコロールニッケル錯体の合成に成功した。ホスファコロールは通常のポルフィリンと比較して、吸収の大きな長波長シフトが見られた。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、それにと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をプロトンNMRおよび理論化学計算より明らかにした。メゾ位へのリン原子の導入と、その化学修飾により容易にポルフィリンの電子物性を変調できたことは、今後のヘテロポルフィリノイドの化学の発展において有用な知見である。

第7章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、窒素、ケイ素、ホウ素、リンを含む10-ヘテロ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

論文審査の結果の要旨

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、機能性 π 共役分子の代表である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 π 共役系と相互作用するという知見を得たことは今後の有機材料の設計において重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である大森裕土君は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格があると判断した。