

Structural Transformation of N-Confused Porphyrin by Transition Metal

山本, 敬晃

<https://hdl.handle.net/2324/1500686>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : 山本 敬晃

論 文 名 : Structural Transformation of N-Confused Porphyrin by Transition Metal
(遷移金属を用いた N-混乱ポルフィリンの構造変換)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ポルフィリンは四つのピロール環とそれらを連結するメソ位と呼ばれる sp^2 炭素で構成される環状 18π 芳香族性分子である。天然に存在するポルフィリン類縁体は、紫外可視光域の光吸収や触媒効果を有し重要な働きをしている。血液中のヘモグロビンの活性中心ヘムは全身への酸素の運搬を担い、植物中のクロロフィルは光を吸収しエネルギーに変換する光捕集アンテナの役割を果たしている。人工ポルフィリンやその類縁体は、長年に渡って研究されており、骨格の改変によりその特性を精細に調整することが可能になっている。特に構成するメチン炭素の配置が異なるポルフィセン、構成する元素を増減させた拡張及び縮小ポルフィリン、メソ位を窒素原子に置き換えたポルフィラジン（フタロシアニン）の研究が盛んに行われている。その鮮やかな色彩を利用した塗料や、光学特性を利用した色素増感太陽電池及び生体プローブへの応用が期待されている。また、その金属錯体は酸化還元反応などの触媒として利用されている。

N-混乱ポルフィリン (NCP) は一種のポルフィリンの異性体で、結合様式の異なるピロール環 (混乱ピロール) に由来した環内炭素原子と環外窒素原子を有する。NCP はその非対称な骨格に由来した特異な性質を有する。例えば、二つの異なる NH 互変異性体 (環内 3H 型 Type-A 及び 2H 型 Type-B) を有し、二価及び三価の配位子として機能する。そのため、その NH 互変異性体間の特性変化を利用したアニオン認識能を有する。加えて、その金属錯体はシクロプロパン化反応などを触媒し、金属錯化により NCP 自身の反応性を変化させ、環内炭素の置換反応も可能となる。また、混乱ピロールの反転、それに続く近接するピロール環との縮環により、N-フューズポルフィリン (NFP) を形成することが知られている。このように NCP は構造転換により通常のポルフィリンとは異なる性質を示し、新たな応用を可能にしている。この論文では、NCP の金属錯体の合成を通じ、NCP の特異な反応性を利用した骨格変換や触媒反応を目指したものである。

第一章には、NCP に関する研究背景について記載した。NCP 及び NFP の基本特性、化学修飾、金属錯体及び特異な構造転換反応について記載した。

第二章には、NCP の環内 *N*-アルキル化反応について記載した。三種の環内 *N*-アルキル化 NCP 異性体の合成に成功した。この環内 *N*-アルキル化は NCP の NH 互変異性を Type-A に規制し、種々の特性に大きな変化を与えないため、通常 Type-B が安定に存在するプロトン性極性溶媒中での NH 互変異性体間の特性比較を可能にした。

第三章には、NCP のレニウム(V)錯体の合成について記載した。NCP のレニウム(I)錯体の酸化反応により、二種の NCP オキソレニウム(V)錯体の合成に成功した。レニウムに結合した酸素原子は容易に着脱可能であり、この錯体は酸素原子移動反応の触媒として機能することを見出した。この触媒反応機構において、酸素原子の授受はレニウムと NCP 配位子の協同効果によって進行していた。

NCP 配位子が直接酸化還元に関与する Non-innocent 性を示した初めての例となった。

第四章には、環外縮環型 NCP レニウム錯体の合成について記載した。NCP のレニウム錯化において 2,6-ルチジンを添加すると、メチル基を起点として NCP の環外に縮環構造を形成する反応が進行した。この反応は種々の 2-メチルアザアレンにおいても進行した。この縮環反応は新たな NCP の π -共役系の拡張法となり、HOMO-LUMO エネルギーギャップの縮小に成功した。

第五章には、NCP のルテニウム錯体の合成について記載した。種々のルテニウム試薬を作用させることで NCP の σ -及び π -配位型ルテニウム(II)錯体の合成に成功した。また、メソ位のアリル基がかさ高い場合に RuCp^* (Cp^* : ペンタメチルシクロペンタジエン) 試薬を作用させると、 Cp^* の 1,3 位の二つのメチル炭素が NCP のメソ位に結合した N-混乱カリックス[4]フィリンルテニウム(IV)錯体が得られた。立体障害が大きく連結部位の C-C 単結合距離は、通常の単結合に比べ伸長していた。

第六章には、NFP のタングステン(V), (VI)錯体の合成について記載した。NFP タングステン(VI)錯体はこれまでに合成された NFP 遷移金属錯体に比べて、電子陰性なタングステン(VI)に由来し、安定な分子軌道を有し、LUMO の低下により最も狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することが明らかとなった。

第七章には、化合物の合成法、種々の分析手法、及び X 線構造解析の結果などの実験項を示した。

第八章では、各章の研究成果を総括した。