

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）



学位論文の要約

論文題名 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)

氏名 山本 敬晃

ポルフィリンは4個のピロール環とそれらを連結するsp²炭素で構成される環状18π芳香族化合物である。天然に存在するポルフィリン類は、紫外可視領域での光エネルギー捕集や伝達、電荷分離、中心金属を利用した酸素運搬などの重要な働きを司っている。一方、人工ポルフィリンやその類縁体も活発に研究されており、近年、多様な骨格の改変によりその特性を精密にコントロールすることが可能になってきている。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や生体プローブへの応用、金属錯体を用いた立体選択的な酸化還元反応触媒等々、幅広い分野での研究が活発になされている。中でも、N-混乱ポルフィリン（NCP）は、結合位置の異なるピロール環（混乱ピロール）を有するポルフィリン異性体として知られ、その非対称な骨格、並びに環内炭素原子、環外窒素原子の存在に由来する特異な性質を利用して、通常のポルフィリンとは全く異なる新たな応用展開が行われている。

以上の背景の下、本論文では、NCP の基本物性の一つである NH 互変異性の制御、及び NCP 構造の歪みがもたらす電子的影響について、詳細な検討を行った。また、遷移金属と NCP の特異な反応性を利用して骨格変換や触媒反応、新たな金属錯体を見出した。

本論文の主な成果は以下の通りである。

1. 3種の *N*-アルキル化 NCP 異性体を合成し、NH 互変異性を制御することに成功した。このことにより、これまで極性溶媒中では存在が確認できなかった互変異性体種の溶媒効果を実験的に検討することが可能となり、計算化学結果との対比も可能となった。また、複数のメチル基の導入により分子構造を大きく歪ませることで、縮小した HOMO-LUMO エネルギーギャップを持つ近赤外色素に変換することにも成功した。

2. 2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、オキソレニウム(V)錯体が酸素原子移動反応の触媒として作用することを明らかにした。この触媒反応においては、配位子上での酸素原子の授受が関与しており、環内炭素の存在により高いターンオーバー数が得られることを実証した。

3. NCP のレニウム錯化において 2-メチルアザアレンが存在すると、メチル基を起点として NCP の環外に縮環構造が形成されることを見出した。NCP の環外への π -共役系の拡張により、HOMO エネルギーレベルが大きく上昇し、HOMO-LUMO エネルギーギャップが縮小化することを明らかにした。

4. 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、メソ位に嵩高いアリール置換基を持つ NCP に Ru(CpMe₅)試薬を作用させた場合には、共役系が途絶えた、N-混乱カリックス[4]フィリンルテニウム(IV)錯体が生成することを見出した。

5. NCP から誘導される N-フューズポルフィリン (NFP) のタングステン(V)及び(VI)錯体の合成に成功した。NFP タングステン(VI)錯体はこれまでに合成された NFP 遷移金属錯体の中で、最も狭い HOMO-LUMO エネルギーギャップを有することを、吸収スペクトル測定により明らかにした。また、電気化学的及び計算化学的な系統的な解析により、このエネルギーギャップの減少が電気陰

性な金属により LUMO のエネルギーレベルが低下したことに起因することを明らかにした。

以上要するに本論文において、NCPのNH互変異性体の詳細な解析を通じ、構造の歪みがもたらす電子的影響を明らかにすると共に、配位子の可逆変換が動的に触媒反応に関与するNCP金属錯体の創製、遷移金属を用いた環骨格構造変換に成功した。

注 1：審査結果の報告（別紙様式 5－甲）の論文調査の結果の要旨（400 字程度）

注 2：審査結果の報告（別紙様式 5－乙）の論文調査及び試験の結果の要旨（400 字程度）

※上記記載内容と同一のものを，下記作成要領によりワープロ浄書し，添付すること。

〔作成要領〕

- 1．用紙はA4 判上質紙を使用すること。
 - 2．原則として，文字サイズ 10.5 ポイント，1 行の字数 44 字，行数 42 行とする。
 - 3．左右 2 センチ程度あけること。
 - 4．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。そのままオフセット印刷されるので，なるべく鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。
- この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」としてオフセット印刷するための原稿となります。