

(第3号様式)(Form No. 3)

学位論文要約 Dissertation Abstract

氏名 (Name) 松本 宏樹

論文名: ピロールを構成単位とした大環状共役分子の合成及び物性調査に関する研究
(Dissertation Title)

ポルフィリンに対してピロール環または*meso*炭素の数を増した構造を持つ一連の化合物群は環拡張ポルフィリンと呼ばれ、1966年にピロール環5個からなるサフィリンが発見されて以来盛んに研究されている。ポルフィリンと比較して*meso*炭素を多く持つ類縁体は古くから知られるが、逆に*meso*炭素を持たないものは2002年にSesslerらが報告したシクロ[8]ピロールが初の例である。ピロール環 n 個が単純に円環状に結合した構造では大環状共役が不安定な $4n\pi$ 電子系になることに加え、中央にNHに囲まれた空孔を持ち対アニオンの内包が可能であるためシクロ[n]ピロールはジカチオン状態が安定であり、硫酸イオンとの高い親和性からテンプレート効果によるシクロ[8]ピロールの選択的合成が可能である。シクロ[n]ピロールの修飾法には3つのパターンが考えられる。1つ目は最もシンプルなピロール環の β 位の置換基を変換する方法であり比較的多くの研究例がある。2つ目はピロールの数の変更である。この方法は現在までに4例ほどの報告例があるが核置換を伴わずかつ高収率で目的物を得られているのはクロコン酸をテンプレートとしたシクロ[10]ピロールの合成の一例のみである。3つ目はアニオン交換でありアニオン由来の新たな機能性の付与が期待される。本研究では2番目の方法および3番目の方法に基づく研究を行った。

2章 ターピロールを前駆体としたシクロ[9]ピロールの選択的合成

ターピロールを前駆体を用いて n が奇数のシクロ[9]ピロールの選択的合成を行い一連のシクロ[n]ピロール($n=8, 9, 10$)において電子構造の比較などを通して n の奇遇に伴う物性の変化を調査した。ターピロールの酸化的カップリングによりシクロ[9]ピロールの硫酸塩とヘキサフルオロケイ酸塩をそれぞれ71%, 59%の収率で得た。単結晶X線構造解析によりヘキサフルオロケイ酸塩の C_2 様の対称性を有する構造が決定され、NMR測定における異性体比と同様の存在比を有する位置の異なる二種類のアニオンのディスオーダーが認められた。MCDと吸収スペクトルの測定およびTD-DFT計算により硫酸塩のL帯B帯分子内CTの三種類の吸収帯が帰属されL帯において分子の対称性と合致するファラデーB項が観測された。

しかし Δ HOMOは極めて小さくフロンティア軌道の分布も n が偶数の類縁体と類似しており物性面の奇遇性は認められなかった。 $+2$ の電荷を持つマクロ環の中央にアニオンが配位する特徴的な構造のためシクロ $[n]$ ピロールはピロールの数や奇遇によらず常に同じ基本的な配座および物性を維持し得る事が見出された。

3章 シクロ[8]ピロールのアニオン交換体の合成

アニオン交換により3種類のホスホン酸塩およびPOMとの二錯体POM-to-ringsを合成した。一連のアニオン交換体の吸収極大波長およびマクロ環の配座は硫酸塩とほぼ同様でありアニオン交換による影響は小さかった。有機置換基のプロトンのNMRシグナルの大きな高磁場シフトによりマクロ環の高い環電流効果が示され、いくつかの推定を含むものの有機置換基を有するホスホン酸の導入によりプロトンをプローブに用いた環電流効果の評価が行えた。POM-to-ringsにおいてはPOM由来の物性のシクロ[8]ピロールへの付与が期待されたがCV測定においてPOM由来の酸化還元は観測されず、占有軌道はマクロ環上に、空軌道はPOM上に局在化しており両者の間に軌道間相互作用が無いことが示唆された。

4章 Evaluation of Visualized bond-Alternation (EVA): π 共役系の直感的な理解のための結合交代の視覚的評価法及びその表示プログラムの開発

分子の構造と物性は密接に関係しており、構造有機化学の分野において分子構造を直接的に知ることが可能なX線単結晶構造解析は極めて重要なツールの一つである。しかし結合の角度や長さなどの解析は分子構造の複雑化に伴い煩雑さと困難を増す。本研究ではそれらの直感的理解が期待できる結合交代の視覚的評価法及びその表示プログラムの開発を行った。いくつかの分子に対して報告されている単結晶構造を元にEVAプロットを作成しAICDプロット及び提唱されている共役経路との比較を行ったがEVAプロットはこれらと矛盾の無い結果を与えた。特にビラジカル性を有するPAHにおいてはビラジカル性の発現に伴うキノイド \leftrightarrow ベンゼノイドの構造変化を容易に見て取ることができた。計算化学的手法におけるNICSとAICDの組み合わせのように各々の結合長の議論とEVAプロットを組み合わせることで、近年盛んに研究されているPAHのような巨大な π 系をもつ分子の構造面における理解がより深まることが期待される。