

( 続紙 1 )

京都大学	博士 ( 理 学 )	氏名	黄瀬 光稀
論文題目	Studies on novel nitrogen-incorporated bowl-shaped molecules (新規含窒素ボウル状分子に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>ボウル状分子は曲面分子との相互作用、動的ボウル反転挙動、面外異方性など、平面分子には存在しない興味深い性質を有する。近年では、ボウル状<math>\pi</math>共役化合物に対してヘテロ原子を組込むことで、元来の分子には無かったヘテロ原子特有の新たな電子的・構造的性質を付与する研究が精力的に展開されている。しかしながら、ヘテロ原子を組込んだ分子の例は、対応する平面分子のものに比べると、その報告例が限られているのが現状といえる。その背景としては、ボウル状分子の歪みに起因する副反応や複素芳香環の過度な反応性、有用な前駆体不足等が挙げられる。本論文において申請者は、ボウル状分子であるサブポルフィリンおよびコラニュレン骨格に窒素原子を導入した新規化合物を合成し、酸化還元、蛍光・燐光特性といった電子物性の制御や、構造的非対称性に基づく異性体間での動的挙動に関する研究を行った。</p> <p>まず申請者は、サブポルフィリンへのイミン型窒素組込を通じて、その電子物性の変調を試みた。従来のヘテロ原子組込サブポルフィリンはメゾ位型およびピロール環改変型の二種類に大別できる。申請者は、新たな第三のヘテロ原子組込様式であるベータ位型の分子として、キノキサリンが縮環したサブポルフィリンを新規開拓し、サブポルフィリン特有の大きなメゾ位置換基効果が依然有効であることを示した。</p> <p>次に申請者はアミン型窒素を組込んだサブポルフィリンとして、メゾ位またはアキシアル位がアザクラウンエーテルで置換された分子を合成した。そして、メゾ位置換型は金属イオン添加にตอบสนองして蛍光減少、アキシアル位置換型は蛍光増大する現象を調査し、Turn-off型、Turn-on型の蛍光プローブとして機能し得ることを示した。</p> <p>続いて申請者は別のボウル状分子骨格としてコラニュレンに注目して研究を展開した。まず、汎用性の高い五回対称型の前駆体として五重臭素化体および五重ヨウ素化体の合成方法を確立した。そして、それらを起点に未報告の五重ホスフィニル化体を合成し、ヘテロ原子導入前駆体として極めて有用であることを実証した。</p> <p>さらに上記の五重臭素化コラニュレンを出発原料として、五重アザヘリセン・コラニュレン複合体を合成した。この複合体は非対称導入した窒素に由来して、固体および溶液状態での高効率蛍光や長寿命低温燐光、多段階酸化挙動といった大幅に摂動を受けた電子物性を示した。加えてこれらの複合体には、ボウルとヘリセンのキラリティに由来する多数の異性体が存在した。そこで反応経路自動探索プログラムを用いて異性化経路網の全貌を解明した。その結果、複合体のボウルおよびヘリセン反転の活性化障壁は、無置換コラニュレンや対応する一重アザヘリセンの活性化障壁と比べて著しく低下することがわかった。さらに、解明した異性化経路網を念頭に、複合体の特異な構造的ダイナミクスと関連付けて温度可変NMR測定の結果を考察した。</p> <p>その後申請者は、上記複合体の合成で使用した反応条件を応用し、ピロール縮合コラニュレン二量体を合成した。この二量体は一連の含窒素縮環コラニュレン群の中で最大の蛍光量子収率および最長の低温燐光寿命を持つことを明らかにし、コラニュレンの光学物性を変調する上で、窒素組込は極めて効果的な方法であることを示した。</p>			

(続紙 2 )

(論文審査の結果の要旨)

申請者はまず、サブポルフィリン骨格への窒素組込を検討し、メゾ位の修飾とベータ位の $\pi$ 拡張を同時に施すことで効果的に電子物性を変調できることを示した。これはメゾ位の大きな置換基効果が大きいという、サブポルフィリン独自の性質を活用した分子修飾である。この研究成果は、サブポルフィリンの物性を変調するための新たな指針を与えたという点で意義深いと言える。

続いて申請者は、電子供与性部位として、アザクラウンエーテルを有するサブポルフィリンを合成した。同一の置換基であっても置換位置に応じてサブポルフィリンの物性が大きく異なることは、最近報告されていたが、申請者はその知見を活用し、外部試薬添加に応答して蛍光挙動が変化する現象を調査し、蛍光プローブとして利用できる可能性を提唱した点に新規性が認められる。

その後、申請者は研究対象をコラニュレンへと変更し、窒素を含むヘテロ原子組込に取り組んだ。まず、申請者が開発した五重臭素化および五重ヨウ素化コラニュレンは、ヘテロ原子導入前駆体となりうる極めて有用な化合物であり、その合成方法を確立したことは大変重要な研究成果である。

さらに、申請者は上記の五重臭素化コラニュレンを起点に五重アザヘリセン・コラニュレン複合体を合成し、計算化学を駆使しながら非常に複雑な動的構造変化を精査した。本研究成果はコラニュレンでは初めての自然分晶や長寿命の低温燐光といった個々の興味深い実験的知見に加え、 $\pi$ 共役系分子の構造的ダイナミクス解析をする際にGRRMが非常に強力な手法であることを示した点でも重要性が高い。

最後に申請者は、上記複合体の合成条件を利用してピロール縮合コラニュレン二量体を合成し、その高い発光特性を解明した。コラニュレンは元来、蛍光量子収率が低い、この二量体は50%を超える高い蛍光量子収率を示した。加えて、低温燐光の寿命は一連の含窒素コラニュレン群の中で最長の3.7秒であった。このようにコラニュレンに対する窒素組込により、大幅にその光学物性を改変できることを示した点は大変興味深い。また、この二量体は分子外周部に嵩高い置換基を有していないにも関わらず、THFに対する高い溶解性を示し、単結晶X線構造解析からは溶媒を含まないカラム状積層構造が確認できている。この性質は、高い電荷輸送材料につながる可能性を示唆しているという点でも重要性が高い。

以上のように申請者は、ボウル状分子骨格としてサブポルフィリンおよびコラニュレンに着目し、その $\pi$ 共役系に窒素を含むヘテロ原子を導入することにより、その電気化学特性や光学物性を変調させ、また、特異な構造的ダイナミクスやキラリティを発現させる研究に取り組んだ。本研究を通じて、特に非平面 $\pi$ 共役系の燐光特性や構造変化解析の方法論に関する知見が得られたことは意義深く、今後のボウル状分子の研究の発展にも大きく寄与し得ると考えられる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年1月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降