

| | | | |
|--|---|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (工学) | 氏名 | 西村 一晟 |
| 論文題目 | Development of π -Extended Porphyrins with Heterole-linked and Heterole-fused Structures (ヘテロール連結及びヘテロール縮環構造を有するパイ拡張ポルフィリンの開発) | | |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ポルフィリン周辺部にヘテロールを導入する汎用的な合成法を確立することで様々なヘテロール連結・縮環ポルフィリンの合成を行い、その物性解明を通じて典型元素の種類や酸化状態がポルフィリンの電子構造に与える影響についてまとめたものであって、序論、全四章、および結論からなっている。</p> <p>序論では、染料や有機顔料といった有機色素が、我々の生活において欠かせない物質であること、その中でもポルフィリンは、有機太陽電池、人工光合成、バイオセンサー、光触媒、非線形光学、光線力学治療法など幅広い分野で応用が期待されていることを述べている。また、機能的ポルフィリン化合物の開発には、望み通りの分子骨格構築・修飾手法の開発が必要不可欠であるについて論じている。さらにポルフィリンに典型元素を導入することで期待される将来展望について紹介している。</p> <p>第一章では、ホスホール架橋ポルフィリン二量体の合成と物性について記述している。ホスホールを架橋したポルフィリン二量体は、チオフェンやベンゼン環を架橋したポルフィリン二量体よりも、吸収スペクトルが長波長化したことから、ホスホールを架橋することでポルフィリン同士がより効果的に相互作用できることを見出している。またポルフィリンのベータ架橋体がメソ架橋体よりも吸収スペクトルがより長波長化しており、ベータ架橋体とすることでポルフィリン同士の相互作用がより効果的に起こることを明らかにしている。さらにホスホールを導入することでポルフィリンの還元能力が増していることから、ホスホールの電子受容性をポルフィリンへ付与することに成功している。</p> <p>第二章では、低原子価チタン反応剤を用いた[2+2+1]付加環化反応によるホスホール合成法を適用することで、ホスホール縮環デヒドロパープリンの合成に成功している。縮環したホスホール骨格とポルフィリンとの効果的な相互作用によって、通常のポルフィリンに比べ吸収スペクトルが大きくブロード化、長波長化することを明らかにしている。また三価リン化合物ではリン上の非共有電子対が関与した 24 パイ反芳香族性の寄与により分子全体としての芳香族性が低下する一方で、五価リン化合物ではリン上の非共有電子対がないため、24 パイ反芳香族性の寄与は存在せず、分子全体としての芳香族性は低下しないことを見出している。従って、リン原子の酸化状態によって分子全体としての芳香族性を変調でき、各種物性の制御が可能であることを明らかにしている。</p> <p>第三章では、パラジウム触媒を用いた分子内[2+2+1]付加環化反応によるピロール合成法を用いて、ピロール縮環デヒドロパープリンの合成に成功している。ピロール縮環デヒドロパープリンは、対応するホスホール縮環体と比べ、吸光係数の低下、吸収・蛍光スペクトルの長波長化、蛍光発光の短寿命化を示し、24 パイ反芳香族性の寄与が大きくなることを明らかにしている。これは</p> | | | |

| | | | |
|--|---------|----|-------|
| 京都大学 | 博士 (工学) | 氏名 | 西村 一晟 |
| <p data-bbox="183 275 1412 443">三角錐構造のホスホールとは異なり平面構造であるピロールの窒素原子のもつ非共有電子対がポルフィリンのπ電子と効果的に相互作用できるためであると解釈されている。従って、酸化状態だけでなく、導入する典型元素の種類によっても分子全体の芳香族性を制御できることを見出している。</p> <p data-bbox="183 504 1412 851">第四章では、パラジウム触媒によるハロゲン化アリーの分子内環化反応を用いて、チオフェン縮環ポルフィリン二量体の合成に成功している。X線結晶構造解析の結果、合成したチオフェン縮環ポルフィリン二量体がらせん構造を有していることを明らかにしている。このらせん分子は、吸収端が1000 nmにも達する幅広い吸収スペクトルを示し、また多段階の酸化還元特性を示すことを見出している。以上より、チオフェン骨格を通したポルフィリン同士の効果的な相互作用を解明している。さらに温度可変核磁気共鳴スペクトル測定から見積もったラセミ反転障壁は代表的ならせん分子である[5]ヘリセンよりも小さく、中心金属の種類によってラセミ反転障壁を調整することに成功している。</p> <p data-bbox="215 907 1189 940">最後に結論において、本論文で得られた成果について要約している。</p> | | | |

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ポルフィリン周辺部にヘテロールを導入する汎用的な合成法を確立することで様々なヘテロール連結・縮環ポルフィリンの合成を達成し、その物性解明を通じて典型元素の種類や酸化状態がポルフィリンの電子構造に与える影響について詳細に検討している。

本論文第一章では、パラジウム触媒存在下でのブロモポルフィリンとビススタニルホスホールの炭素-炭素結合形成反応によってホスホール架橋ポルフィリン二量体の合成に成功している。ホスホールで架橋したポルフィリン二量体では、ポルフィリン同士が効果的に相互作用できることを見出している。またホスホールを導入することでポルフィリンの電子受容性を増すことに成功している。

本論文第二章では、低原子価チタン反応剤を用いた[2+2+1]付加環化反応によるホスホール合成法を適用することで、ホスホール縮環デヒドロパープリンの合成に成功している。三価リン体ではリン上の非共有電子対が関与した 24 π 反芳香族性の寄与により分子全体としての芳香族性が低下する一方で、五価リン体ではリン上の非共有電子対が無いため、24 π 反芳香族性の寄与は存在せず、分子全体としての芳香族性は低下しないことを見出している。

本論文第三章では、パラジウム触媒を用いた分子内[2+2+1]付加環化反応によるピロール合成法を適用することで、ピロール縮環デヒドロパープリンを合成している。ピロール縮環デヒドロパープリンは、対応するホスホール縮環体に比べ、吸光係数の低下、吸収・蛍光スペクトルの長波長化、蛍光発光の短寿命化を示し、24 π 反芳香族性の寄与が大きくなることを明らかにしている。

本論文第四章では、パラジウム触媒によるハロゲン化アリーの分子内環化反応を用いて、チオフェン縮環ポルフィリン二量体を合成している。X 線結晶構造解析の結果、合成したチオフェン縮環ポルフィリン二量体のらせん構造を明らかにしている。また温度可変核磁気共鳴測定から見積もったラセミ反転障壁は代表的ならせん化合物である[5]ヘリセンよりも小さく、中心金属の種類によってラセミ反転障壁を調整できることを見出している。

以上、本論文は、ポルフィリン周辺部にヘテロールを導入する汎用的な合成法の確立、および典型元素の種類や酸化状態がポルフィリンの電子構造に与える効果について述べており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。