

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	植田賢人
論文題目	Development of Novel <i>meso</i> -Heteroatom Substituted Corroles (メゾ位にヘテロ置換基を有する新規コロールの創出)		
(論文内容の要旨)			
<p>申請者はポルフィリン類縁体コロールの化学について、その電子物性・光学特性の調整に興味を持ち、メゾ位がヘテロ原子で置換されたコロールについてその修飾反応と共役系の変化を伴う物性変化についての研究を行った。</p> <p>第1章ではコロールの構造、物性、合成法、修飾法に着目し、コロールへのメゾ位修飾反応によりコロールの電子物性へ大きな摂動を与えられること、そのようなコロールで外部刺激に応答した、構造変化を伴う物性変化を示すことについて述べた。また、そのような研究を行う上でメゾ無置換コロールが前駆体として優れており、これを出発物として、メゾ位にヘテロ置換基をもつコロールの基礎物性の解明に取り組むことを述べた。</p> <p>第2章ではメゾニトロコロールの合成とその物性について述べた。メゾ無置換コロールに対して亜硝酸銀と亜硝酸ナトリウムを作用させることで、求核的ニトロ化反応によりメゾニトロコロールの合成に成功した。これらメゾニトロコロールはメゾ無置換コロールと比べて長波長シフトした吸収スペクトルを示すとともに、正電位側へシフトした酸化還元電位を示した。また導入したニトロ基の効果により、環内部のプロトンの酸性度の向上や蛍光消光が起こることを明らかにした。</p> <p>第3章では芳香族求核置換反応を用いたメゾジアリールアミノコロールの合成について述べた。塩基存在下、メゾクロロコロール銀錯体とジフェニルアミンまたはカルバゾールとの芳香族求核置換反応により、メゾジアリールアミノコロールを合成した。メゾジフェニルアミノコロールの吸収スペクトルや電気化学的性質に大きな変化が見られた。これは柔軟に回転可能なアリール基をもつメゾジフェニルアミノコロールの電子状態が、効果的な共役のためより大きい摂動を受けていることを示唆している。また、ジフェニルアミノコロールに対して酸化反応を行うと、ジアリールアミノ基の脱離を伴ってイソコロールが生成することを見出した。</p> <p>第4章ではメゾ酸素化イソコロールの反芳香族性が、金属錯化、ルイス酸により変化すること、励起状態において芳香族性を示すことを明らかにした。申請者は二酸化マンガンを用いたメゾ無置換コロールの酸化によりメゾ酸素化イソコロールを合成し、その反芳香族性の発現を実験的に明らかにした。その金属錯体はより強い反芳香族性を示すことが分かった。また、ルイス酸存在下ではニッケル錯体の分極型構造の寄与が増すことで、C=O結合が伸長するとともにその16 π反芳香族性が著しく増大することを明らかにした。このようなルイス酸の添加による反芳香族性の調整を定量的に評価した例は極めて珍しく、反芳香族化合物の基礎物性について重要な知見を与える結果である。また、最低励起三重項状態において励起状態芳香族性が発現することを実験的に見出した。</p> <p>このように申請者はメゾ位にヘテロ置換基を有するコロールの電子物性・光学特性が大きな電子的摂動を受けることを見出した。また、メゾ酸素化イソコロールの研究を通じ、カルボニル基の分極による16 π共役系において、反芳香族性の発現とその構造との相関を明らかにした。これらの知見はコロールへの新規な官能基化や、その構造と物性とが密接に関与する新規な機能性分子の構築に有用であると考えられる。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

コロールはポルフィリンに類似の骨格を有する環縮小ポルフィリノイドで、ポルフィリンとは異なる配位様式や酸化特性をもつ分子である。その金属錯体を利用した反応性の調整や触媒作用についての研究がなされている。

申請者はコロールに対するメゾ位官能基化とそれにより生成するコロールの物性解明を主題とし、求核置換反応を用いたコロールのメゾ位への新規な置換基導入やメゾ位が酸素化されたコロールを合成し、それらの置換基とコロールとの相互作用により引き起こされるコロールの物性変化や外部刺激への応答性について明らかにしてきた。

まず、申請者はメゾ位にヘテロ置換基を有する新規なコロールの合成法についての研究を行い、コロールのメゾ位へニトロ基、ジアリールアミノ基を導入する新規反応を見出すとともに、それらの新規コロールの物性についての検討を行った。これまでのメゾ位にヘテロ置換基が導入されたコロールの例は限定的であるとともに、構造的制約によりコロールの電子状態への有効な摂動が期待できなかった。申請者はメゾ無置換コロールを前駆体として用いることで、立体的制約をもたないメゾ位置換基がコロールに与える電子的摂動について種々の実験的手法により明らかにした。ニトロコロールにおいては電子求引性のニトロ基の導入に伴い、電子構造が変化することで酸化還元電位や光物性、環内部のプロトンの酸性度の向上や蛍光消光が起こることを明らかにした。また、二つのジアリールアミノコロールの比較により、立体的に固定されていないジフェニルアミノコロールにおいてより大きな電子的摂動とそれに伴う光物性や酸化還元特性の変化が観測された。この分子は酸化によりイソコロールを生成するという特異な反応性を示した。

また、申請者はメゾ位へ導入した置換基を利用した物性の調節についても検討を行った。メゾ酸素化コロールは反芳香族性を示すことが理論的に予測されていた。申請者はメゾ無置換コロールを出発物としたメゾ酸素化コロールの合成を達成し、その反芳香族性の存在をNMR、紫外可視吸光測定などにより実験的に明らかにした。また、反芳香族性と構造との関係についてX線結晶構造解析や赤外吸収分光法により検討を行った。またメゾ酸素化コロールへの金属錯化やルイス酸の添加がその反芳香族性を増大させることを種々の測定により明らかにした。ルイス酸の添加による反芳香族性の明瞭な変化を実験的に観測した点は非常に珍しく、特筆すべき結果である。また、申請者は励起状態芳香族性と呼ばれる現象に注目し、構造と芳香族性との関係から、励起状態芳香族性の観測を試みている。実際に励起状態における芳香族性の発現をカルボニル基の振動の変化によって見出した。これらの結果はこれまでほとんど例のない重要な知見である。

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3年1月19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。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降