

【学位論文審査の要旨】

1 研究の目的

ポルフィリンは、植物のクロロフィルや哺乳類の血液中のヘムの母骨格分子であり、天然由来の分子として動植物における極めて重要な生体機能を担っている。現在では、ポルフィリンを利用した様々な機能性材料、例えば、太陽電池や分子性伝導体などへも利用がなされており、今後も、様々な応用が期待されている。このような展開研究を行う際、ポルフィリンの性能の向上を目指すことが必要不可欠であり、そのためには、主として三つの方法論が知られている。即ち、①ポルフィリン配位子自身の化学修飾、②ポルフィリンへの金属の挿入、③挿入した金属への軸配位子の導入である。①に関しては、ポルフィリンの化学が始まってからの 100 余年間に、様々な分子が合成されつくしていると言っても過言ではない。②の手法に関しても、ほぼすべての金属/元素とポルフィリンとの錯形成能が試みられており、安定な錯体についての様々な性質が報告されている。③については未解明な部分が多い。その最大の理由は、金属と軸配位子との結合が弱いためであり、最も頻用されている亜鉛ポルフィリンと窒素原子を有した軸配位子との会合定数は高々 10^4 程度であり、溶液中では解離してしまう。もし、共有結合に匹敵するような安定な金属-軸配位子結合を実現できれば、様々な軸配位子をポルフィリンに導入することが出来、ポルフィリンの化学は無限の広がりを持つことになる。

本学位論文では、安定な金属-軸配位子結合を実現するために、スズポルフィリンを用いることの意義が議論され、酸素原子を有した軸配位子の分子設計、配位子合成、錯体合成、そして錯体の性質の評価が議論されている。

2 研究の方法と結果

研究を開始するに当たって、ポルフィリンに挿入する金属と軸配位子の配位元素について決定しなければならない。本研究では、+4 価のスズ (Sn^{4+}) が標的に定められ、軸配位子 L の配位元素には酸素が選ばれた。ポルフィリン配位子の形式電荷は-2 価であるため、 Sn^{4+} を挿入すると、軸配位子は-2 価を供給しなければならない。そこで、アルコラート等を用いれば、上下に二つのアルコラートが配位した錯体 $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]L_2$ が得られる。又、 Sn^{4+} は固い酸であるため、固い塩基であるアルコラートと安定な結合を形成することが期待される。文献調査を行った結果、単純なフェノールとの間でこのような錯体が何例か報告されているが、ほとんど未知の物質群である。本研究では、さらに、軸配位子によって誘起される性質をポルフィリンに導入するため、 π 電子系が拡張したアルコールが注目された。 π 電子系が拡張されることにより、アルコール部分の HOMO-LUMO ギャップが減少し、又、長寿命の励起状態が実現されることが多い。このような分子を軸配位子として導入することが出来れば、例えば、軸配位子の励起エネルギーをポルフィリンへと移動することも可能となり、新しい電子素子開発にもつながる。

研究の端緒を拓くために、 π 電子拡張アルコールとして 1-、および 2-ピレノール (PyOH)

が軸配位子として選択された。ピレノールの母骨格であるピレンは光化学の代表的な物質であるため、この性質をポルフィリンに導入することを目指しての実験である。まず、ポルフィリン配位子が合成され、これに大気下で $\text{Sn}^{2+}\text{Cl}_2$ を作用させることによりスズの導入と酸化が誘起され $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]\text{Cl}_2$ が得られた。これに、塩基を作用させることにより、 $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}](\text{OH})_2$ に導いた。これとピレノールとを、クロロベンゼン中で還流させると脱水反応が進行し、目的とする $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}](\text{PyO})_2$ が得られた。得られた錯体に対して、単結晶 X 線結晶構造解析が行われた。ピレノールは通常のカフェノールに比べ嵩高いが、立体障害を避けようような様式で結合していることが明らかとなった。核磁気共鳴スペクトルを解析した結果、導入されたピレノールは Sn-O 結合軸に対して自由回転をしていることが明らかとなった。このことは、将来、この錯体が分子機械として利用できる可能性を示している。可視-紫外吸収スペクトルは、両構成成分の重ね合わせであり、ポルフィリンとピレノールとの間の電子的な摂動は極めて小さいことが伺える。ピレノールに由来する吸収帯を励起させたところ、ポルフィリンからの発光も観察され、一部ではあるがエネルギー移動が生じていることが示された。

次に、より複雑な性質を $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]$ に導入するため、2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl (BINOL) が選ばれた。BINOL は軸不斉を有しており、不斉触媒の代表的な物質である。前項と同様、BINOL を $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}](\text{OH})_2$ に作用させたところ、BINOL が上下に配位した目的とする錯体を得られた。BINOL はピレノールに比べて、さらに嵩高い分子であり、このような配位子が導入できたことは大変興味深い。BINOL の一方の水酸基をメチル基、オクチル基に変換した分子でも目的とする錯体を得られた。これらの錯体では X 線単結晶構造解析も行われ、詳細な分子構造も明らかにされた。その結果、BINOL はポルフィリンとの立体障害を避けるような絶妙な配置で導入されていることが明らかとなった。これらの錯体は、興味深い分光学的挙動を示した。まず、可視-紫外吸収スペクトルは、両構成成分の重ね合わせを示した。又、BINOL が不斉な分子であることから、円二色性を評価したところ、BINOL に起因する吸収帯に明瞭な円二色性が観察された。又、ポルフィリンの Soret 帯にも弱いながらも円二色性が観察され、これは、ポルフィリンと BINOL との間の励起子間相互作用に起因するものであると解釈がなされている。

以上までの実験結果は、ある程度大きなサイズの軸配位子 L であっても $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]$ に導入可能であることを示している。そこで、樹木状化合物（ dendrimer ）が導入可能かどうか評価した。 dendrimer は、“樹木”を構成するアレン部位が集積しているため、例えば、この部分を利用した光集光機能が報告されている。具体的には、BINOL の一方の水酸基に dendron を導入した軸配位子を合成した。 dendron には市販の前駆体を用い、第一世代 dendrimer、第二世代 dendrimer の二つの化合物を合成した。得られた dendron 置換 BINOL を $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}](\text{OH})_2$ に作用させたところ、目的とする錯体を得られた。錯体の構造は、質量分析とともに核磁気共鳴法により明らかにした。この錯体の可視-紫外吸収スペクトルは、 $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]$ と dendron との重ね合わせとして観察された。そこで、 dendron に起因

する吸収帯を励起したところ、デンドロン自身の発光とともに、 $[\text{Sn}^{4+}\text{Por}]$ 由来の発光も観察され、部分的なエネルギー移動、即ち光集光が起こっていることが明らかとなった。この実験結果を踏まえ、学位論文中には、新規なデンドロンの合成の試みについても紹介がなされている。

3 審査の結果

本学位論文は、軸配位子を有した新しいスズポルフィリンの合成方法を確立し、かつ、得られた錯体を十分な実験と考察の下に帰属が行われた。これらの錯体は、構成分子のスズポルフィリンに加え、導入した軸配位子の性質を付与できることが明らかとなった。以上の化学に関し、正確な実験結果の記述、それに基づいた十分な考察と議論がなされており、学位論文として十分な内容を有していると判断する。

4 最終試験の結果

最終試験に先立ち、2019年6月11日に主査（杉浦）対して提出された学位論文を副査にも配布し、かつ、2019年7月12日、主査と副査（波田、佐藤）対して予備審査会が行われた。ここでは、一時間程度の口頭発表、口頭発表と学位論文の内容に対する質疑応答が行われた。この結果を参考にして学位論文の修正と最終試験に臨むように伝えた。

2018年8月3日、主査、全副査同席のもと、公開で最終試験が行われた。学位論文の内容について40分間の口頭発表を行ったのち、20分間の質疑応答が行われた。口頭発表、および質疑応答の内容は、最終試験に出席した教授会メンバー全員から合格の判定を受けた。

以上を鑑み、主査、および副査はモハマット・モシュール・ラーマン君から申請された学位申請論文が学位授与にふさわしいと判断した。