

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14036 号
------	---------------

氏 名 瀧口 あさひ

論 文 題 目

The Chemistry of Heteroporphyrinium Cations
(ヘテロポルフィリニウムカチオンの化学)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	工学研究科	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	トランスフォーマティブ生命分子研究所	教授	大井 貴史
委員	九州大学	工学研究院	教授	古田 弘幸
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

瀧口あさひさん提出の論文「The Chemistry of Heteroporphyrinium Cations (ヘテロポルフィリニウムカチオンの化学)」は、酸素、硫黄、窒素を含有するカチオン性ポルフィリンの合成法を開発し、それらの物性について明らかにしたものである。各章の概要は以下の通りである。

第1章では、ポルフィリンに電荷を導入することによる電子物性の制御の例を述べるとともに、meso位にヘテロ原子を導入したポルフィリンについて説明している。ポルフィリンのmeso位炭素をヘテロ原子に置き換える方法は、共役系に直接ヘテロ原子を組み込むため、大きな電子的影響が期待できるが合成例はきわめて限られており、電荷を導入したmesoヘテロポルフィリンの合成法の確立と物性解明を行う意義について言及している。

第2章では、ビリンジオンの簡便な合成法を開発し、これを用いて無金属のフリーベース5-オキサポルフィリニウムカチオンについて調べている。この化合物では一般的なポルフィリンとは異なり、内部の2つの水素の位置について、cis体が安定であることを明らかにしている。この化合物は特徴的な吸収スペクトルや二重蛍光性を示し、種々の分光学的測定や理論計算により、これらの光学特性がcis体とtrans体の2つの互変異性体が共存することによって由来することを明らかにしている。

第3章ではチオニウムイオンをポルフィリンに挿入したチアポルフィリニウムカチオンについて調べている。著者はチアポルフィリニウムカチオンを求核性の低いアニオンを用いて安定に単離し、その光学特性の詳細を調べた。この化合物は、一重項励起状態から内部転換で失活することが、分光学的測定と理論計算から明らかにしている。これは、オキサポルフィリニウムカチオンでは、一重項励起状態から三重項励起状態への項間交差と輻射失活の寄与が大きいことと対照的である。この内部転換は、硫黄原子がポルフィリン平面の外に動く振動モードに起因することを明らかにしている。

第4章ではmeso位窒素上に置換基を導入することで、正電荷を有するアザポルフィリンを合成し、その物性について言及している。フェニルアミノ基を有するビリンジオン誘導体に対して、亜鉛をテンプレートとした環化反応を行うことでmeso位窒素上にフェニル基を有するアザポルフィリニウムカチオンを合成した。単結晶X線構造解析から、窒素上のフェニル基とβ位のエチル基の立体反発により、内部窒素の空孔が長方形に歪んでいることを見いだした。さらに、内部水素の異性化挙動を観測したところ、一般的なポルフィリンよりも大きいことを明らかにした。

第5章では、種々の金属オキサポルフィリニウムカチオンと平面πアニオンであるペンタシアノシクロペンタジエニドのイオンペアについて調べている。オキサポルフィリニウムカチオンが中心金属によって様々な結晶構造をとり、その違いをエネルギー分割法や静電ポテンシャルの違いから解析している。その結果、イオンペアの分子間相互作用には、静電相互作用だけでなく分散力が重要であることを明らかにしている。

第6章ではカチオン性オキサポルフィリンをヘムタンパク質であるHasAに再構成させ、緑膿菌の増殖阻害効果を調べている。オキサポルフィリニウムカチオンに種々の金属塩を作用させることで、対応する金属錯体を良好な収率で合成し、その中からコバルト(II)錯体をHasAに取り込ませることに成功した。この再構成HasAは、緑膿菌の増殖阻害効果を示した。阻害活性は、通常の中性コバルトポルフィリンをHasAに再構成させたものよりも高く、その理由がポルフィリン骨格に導入した正電荷による電子受容性の向上に起因すると推定している。さらにこの増殖阻害法は、多剤耐性緑膿菌に対しても有効であることを明らかにした。

本博士論文で著者は、meso位に種々のヘテロ原子を有するカチオン性ポルフィリンを合成し、それぞれのヘテロ原子に由来する特徴的な性質を明らかにしている。さらにポルフィリン骨格に正電荷を導入した効果を活かした機能開発を行っている。これらの成果は、ヘテロ原子による電子的変調を与えた機能性材料の開発や生体活性分子の設計指針となることが期待される。以上の研究結果は、新たな機能性材料の創出に向けた分子設計指針につながる重要な知見であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である瀧口あさひさんは博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。