

## 審査の結果の要旨

氏名 王 夢菲

テトラアザポルフィリン (TAP) 誘導体の 1 つであるフタロシアニン (Pc) は、多様な電子的および光学的特性を有する機能性分子である。一方、電子不足特性を示すトリカルボニルレニウム(I) ( $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$ ) ユニットを含む錯体は、その光化学的又は電気化学的反応性のために、集中的に研究されてきている。そのため、Pc 配位子と  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットを組み合わせることは、機能性分子創製の観点から興味深い。1 つまたは 2 つの  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットを有する Pc 錯体 ( $\text{Re}_1\text{Pc}$ 、 $\text{Re}_2\text{Pc}$ ) については、①  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットの数に応じて Q 吸収帯が長波長シフトし、 $\text{Re}_2\text{Pc}$  が近赤外光吸収体として機能すること、②  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットの導入により、HOMO エネルギーレベルが安定化し、酸化耐性が高まること等が報告されている。一方、 $\text{Re}_2\text{Pc}$  は極性溶媒中で容易に脱金属反応を起こすため、新規の安定した ReTAP 誘導体の開発が望まれている。また ReTAP 誘導体は、赤色光や近赤外光で一酸化炭素 CO を放出する光 CO 放出分子 (photoCORM) としての発展も期待されている。

本論文では、TAP 配位子を有する  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  錯体を新規に合成し、ReTAP・ $\text{RePc}$  錯体の反応性、分光学的および光化学的性質について検討を行っている。本論文は、以下の内容を全 7 章にまとめた。

第 1 章では、Pc 化合物の重要性、 $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  錯体に関する以前の研究、及び本研究の意義について述べた。

第 2 章では、ReTAP 誘導体の電子状態や分光学的性質などの解析に必要なとされる基礎理論についてまとめた。

第 3 章では、1 つまたは 2 つの  $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットを有する TAP 錯体 ( $\text{Re}_1\text{TAP}$ 、 $\text{Re}_2\text{TAP}$ )、及び X 線結晶構造解析に適した置換基を有する  $\text{Re}_2\text{Pc}$  錯体の合成と同定について説明している。

第 4 章では、ReTAP 誘導体の脱金属反応や酸化反応に対する安定性に関する研究を行い、異常な歪みを有するポルフィリン環や  $\pi$  逆供与等と反応性との関係について、実験的検証、及び密度汎関数理論 (DFT) 計算による考察を行った。新規に合成した  $\text{Re}_2\text{TAP}$  は、 $\text{Re}_2\text{Pc}$  と比較して、脱金属反応に対して不活性

であることを見出した。DFT 計算から、①TAP 配位子の  $\pi$  逆供与がより強いこと、② Re が TAP 骨格内により取り込まれていることにより、 $\text{Re}_2\text{TAP}$  は脱金属反応に対する耐性を有することが説明された。これより、 $\text{Re}_2\text{TAP}$  の生物学的応用の可能性が示された。また、一重項酸素に対する酸化耐性は、一般的な亜鉛 Pc 錯体と比較して、 $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットと TAP 配位子の組み合わせにより大幅に向上できることが示された。

第 5 章では、 $\text{ReTAP}$  誘導体の酸化還元電位、及び分光的性質に関する研究を行い、化合物の電子的特性について実験的検証、理論計算による考察を行った。 $\text{ReTAP}$  錯体の第一酸化電位、第一還元電位は、亜鉛 TAP 錯体と比較して、 $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニット数の増加に従い、正側にシフトすることを見出した ( $\text{ZnTAP} < \text{Re}_1\text{TAP} < \text{Re}_2\text{TAP}$ )。DFT 計算との比較により、 $\text{ReTAP}$  錯体、 $\text{RePc}$  錯体における酸化還元電位の変動を説明し、 $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットと TAP 配位子の組み合わせが、酸化還元電位の制御に有効であることを示した。 $\text{ReTAP}$  錯体の電子吸収・磁気円偏光二色性スペクトルでは、 $\text{RePc}$  錯体と同様に、 $[\text{Re}(\text{CO})_3]^+$  ユニットの導入により Q 吸収帯が長波長側にシフトすることを示した。一方、Q 吸収帯のバンド幅は、 $\text{RePc}$  錯体に比べて、 $\text{ReTAP}$  錯体ではブロード化することを見出した。この特異な電子吸収帯は、時間依存 DFT 計算から、 $\pi-\pi^*$ 、Metal-to-Ligand Charge Transfer 励起電子配置の混合によって説明された。

第 6 章では、 $\text{ReTAP}$  誘導体の光化学的および電気化学的特性に関する研究を行った。特に  $\text{Re}_1\text{Pc}$  を用いて、生体組織透過性が高い赤色光で駆動する photoCORM を開発した。また、過渡吸収分光法等を用いて、 $\text{RePc}$  錯体の励起状態寿命が、他の Pc 錯体と比べて著しく短いことを見出した。これは超高速項間交差に由来し、①面外に位置する Re のスピン軌道相互作用が効果的であること、②歪んだ構造のために Franck-Condon 因子が大きくなることにより説明された。

第 7 章では、本論文の結論が述べられている。

以上のように、本研究で得られた知見は、photoCORM の開発に関する新たな方法論を提案しているだけでなく、新規 Pc 系機能分子の開発指針も提示しており、学術的に有意義な内容であると考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。