

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

フリガナ 氏名 (姓、名)	タナカ ヒロキ 田中 宏樹	授与番号 甲 1694 号
学位の種類	博士( 理学 )	授与年月日 2023 年 3 月 31 日
学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項該当者 [学位規則第 4 条第 1 項]	
博士論文の題名	Ion Pairing Based on Charged Porphyrins (荷電ポルフィリンを基盤としたイオンペアリング)	
審査委員	(主査)前田 大光 (立命館大学生命科学部教授)	民秋 均 (立命館大学生命科学部教授)
	小林 洋一 (立命館大学生命科学部准教授)	
論文内容の要旨	<p>本論文は、電荷を導入する <math>\pi</math> 電子系としてポルフィリンに注目し、その合成と集合化、電子・光機能の発現を検証したものである。<math>\pi</math> 電子系イオンペアは、バルク状態で次元制御型集合体を形成することが可能であり、強誘電性や半導体物性の発現が期待される機能性材料として注目されている。また、相反する電荷を有するイオンがペアを作ることから、その組み合わせによって多様な集合体や材料への展開が可能である。しかし、このような荷電 <math>\pi</math> 電子系間にはたらく相互作用の体系化は未だ達成されていない。そこで、多様な周辺修飾が可能な荷電ポルフィリンを用いて、<math>i\pi-i\pi</math> 相互作用として定義される荷電 <math>\pi</math> 電子系間の相互作用とそれに起因する物性の検証を行った。第 1 章では <math>\pi</math> 電子系イオンペア集合化の背景、第 2 章ではポルフィリンカチオンの周辺置換基導入パターンに依存した集合化、第 3 章では対アニオンとして <math>\pi</math> 電子系レセプター-アニオン会合体を導入したイオンペア集合化、第 4 章ではらせん状会合体の導入、第 5 章ではポルフィリンアニオンのイオンペア集合体における電子・光物性の検証、第 6 章ではポルフィリンカチオンおよびポルフィリンアニオンからなる積層イオンペア形成および電子移動過程によるラジカルペア形成、第 7 章では光励起による電子移動過程の検証に関して記載している。</p> <p>ポルフィリンのメゾ位に <math>C_6F_5</math> 基を導入したポルフィリン <math>Au^{III}</math> 錯体は <math>C_6F_5</math> 基の導入パターンおよび多様な対アニオンの種類に依存したイオンペア集合体を形成した。レセプター-アニオン会合体とポルフィリンカチオンのイオンペアは、アニオンレセプターの修飾により多様なイオンペア形成を実現した。その集合体の構造解析に成功し、周辺置換基に依存した集合化形態の変調を見出した。一方、ヒドロキシポルフィリンの脱プロトン化により形成したポルフィリンアニオンは、カチオン種とのイオンペアリングによる規則配列構造の構築を実現した。結晶状態における荷電 <math>\pi</math> 電子系の間にはたらく相互作用として、静電力と分散力が大きく寄与していることを理論的に明らかにした。また、同種電荷種の相対配置に依存して集合体の吸収特性が制御されることを見出した。さらに、荷電ポルフィリンは周辺置換基によって電子状態を制御でき、カチオンは電子供与性基の導入により安定化、電子求引性基により活性化し、アニオンはその逆の性質を示す。置換基導入によって安定化または活性化したポルフィリンイオンの多様な組み合わせを、HSAB 則に基づくイオンペアメタセシスによって実現した。荷電ポルフィリンからなるイオンペアでは、結晶中での規則配列構造を見出し、溶液中では活性化カチオンと安定化アニオンが近接した積層イオンペアの形成と会合定数の評価に成功した。対照的に、活性化カチオンと活性化アニオンのイオンペアは、アニオンからカチオンへの電子移動によるラジカル種の形成を見出した。このとき、2 種類のラジカルが高密度積層した 2 量体の形成が示唆された。さらに、ポルフィリンイオンペアの光励起過程を検証し、カチオンとアニオンの電子状態に依存した電子移動を明らかにした。</p>	

論文審査の結果の要旨

本論文は、生体色素（クロロフィル・ヘム）の基本骨格であるポルフィリンに電荷を導入して荷電 $\pi$ 電子系を合成し、その集合化および電子・光機能の発現に成功した点に特徴があり、以下の点に関して評価することができる。

(1) ポルフィリンのメゾ位に $C_6F_5$ 基を導入したポルフィリン $Au^{III}$ 錯体が、置換基の導入パターンおよび共存する対アニオンの種類に依存したイオンペア集合体を形成することを見出したことは高く評価できる。

(2) レセプター-アニオン会合体とポルフィリンカチオンから多様なイオンペア形成を実現し、その集合体の構造解析からレセプターの周辺置換基や骨格に依存した集合化形態の変調を明らかにした点は高く評価できる。

(3) ヒドロキシポルフィリンの脱プロトン化により形成したポルフィリンアニオンから、カチオン種とのイオンペアリングによる規則配列構造を構築し、荷電 $\pi$ 電子系の間にはたらく相互作用として静電力と分散力が大きく寄与していることを理論的に明らかにし、「 $i\pi-i\pi$ 相互作用」を提唱した点は高く評価できる。

(4) ポルフィリンイオンの多様な組み合わせを、HSAB 則に基づくイオンペアメタセシスによって実現し、結晶中での規則配列構造および溶液中での近接した積層イオンペアの形成に成功した。活性化カチオンと活性化アニオンのイオンペアでは、アニオンからカチオンへの電子移動が誘起され、2種類のラジカルが高密度積層した2量体の形成が示唆されたことは、荷電 $\pi$ 電子系から発現される新たな特性を提示できた点からきわめて重要な成果であり、高く評価できる。

(5) ポルフィリンイオンペアの光励起過程を検証し、カチオンとアニオンの電子状態に依存した電子移動を明らかにした点は高く評価できる。

本論文の審査に関して、2023年1月24日（火）11時00分から12時00分まで、びわこ・くさつキャンパスフォレストハウスF107およびZoom配信において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は申請者に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、理論的に算出される分子間相互作用の詳細、 $\pi$ 電子系周辺置換基の効果、ESRパラメーターの設定、将来展望、金属錯体の配位形態や形状、周辺置換基の相互作用、 $\pi$ 電子系の積層形態、イオンペアの調製条件、電気化学測定と電子移動過程の関係に関する質問がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

以上により、審査委員会は一致して、本論文は本研究科の博士学位論文審査基準を満たしており、博士学位を授与するに相応しいものと判断した。

試験または学力確認の結果の要旨

本論文の公聴会は、2023年1月24日（火）11時00分から12時00分まで、びわこ・くさつキャンパスフォレストハウスF107およびZoom配信で行われた。申請者は本学学位規程第18条第1項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、申請者が十分な学識を有し、博士学位に相応しい学力を有していることが確認された。

以上の諸点を総合し、申請者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。