

論文審査の結果の要旨

論文提出者氏名 武田 光裕

序

本論文は4章からなり、第1章では本論文における研究の背景の説明、第2章ではこの研究で新規に合成された *N*-ニトロソアニリン誘導体の分子設計と合成方法、およびこれらの化合物の光分解過程を極低温マトリックス単離法を用いて検討した結果とその考察が述べられている。さらに、第3章では新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体の光反応性を室温溶液中において調べた結果が述べられており、第4章では本論文で得られた結果が要約され、*N*-ニトロソアニリン誘導体の光化学における本研究の重要性と新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体の光化学的な一酸化窒素発生剤としての有用性が述べられている。

一酸化窒素 (NO) は極めて簡単な化合物ながら、生体内において血圧調整、情報伝達、免疫作用など、重要な生理的反応に関与することが知られている。NO の生理作用を調べるためには人工的に合成された NO 発生剤を用いるが、特に光を照射することによって NO を発生する光 NO 発生剤は、NO の発生を時間的かつ空間的に制御できることから興味をもたれている。すでに様々な光 NO 発生剤が開発されており、現在においても、生理学的、あるいは医学的な応用を目指して活発な研究が進められている。しかし、光 NO 発生剤に関する研究の多くは、生理的な条件でいかに高効率的に NO を発生させるかを目的としたものであり、それらの光分解機構を詳細に検討した研究は全くないといわれてよい。本論文に述べられている研究は、*N*-ニトロソアニリンを基本骨格とする光 NO 発生剤について、効率良く NO を発生させる新規化合物を設計し、その合成を行い、さらにその光分解機構を詳細に調べたものである。本論文の研究では、反応機構を調べるための主要な方法として、極低温マトリックス単離法を用いている。この手法は、光分解によって生成する不安定化学種を、極低温かつ不活性媒体中に発生させることにより長寿命化し、種々の分光学的手法によって直接的に観測するものである。第1章では、NO とその発生剤に関してこれまでに知られている内容が要約されるとともに、光化学反応機構の研究における極低温マトリックス単離法の有用性がいくつかの研究例とともに述べられている。

第2章には、極低温マトリックス単離法を用いて、10 K、アルゴン媒体中における光 NO 発生剤の分解機構を検討した結果が述べられている。この手法を用いて *N*-ニトロソアニリン誘導体の光分解過程を調べるにあたり、従来知られている化合物では、この反応条件下において発生する不安定化学種間の再結合反応の進行により、光分解過程が観測できないことが判明した。そこで、本論文では、光により不可逆的に分解する置換基を *N*-ニトロソアニリンの *p*-位に導入することによって、その分解が *N*-ニトロソアミノ

基の分解を誘発して NO を発生させるような新しい *N*-ニトロソアニリン誘導体を分子設計した。そして、光反応性置換基としてジアゾ基、およびアジド基をもつ 2 種類の新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体の合成に成功した。これらの化合物を、極低温の不活性媒体中に単離して光照射し、反応を赤外吸収スペクトルによって追跡すると、まず、*N*-ニトロソアミノ基の異性化が進行するが、光照射を継続することにより、反応物の分解に伴って確かに NO の発生が観測された。また、測定された赤外吸収スペクトルと密度汎関数法を用いた分子軌道計算に基づく計算スペクトルとの比較から、同時に生成する不安定化学種の構造を決定することができ、マトリックスを 40 K に昇温すると、NO とその不安定化学種が再結合する過程が観測された。さらに、新規光 NO 発生剤の光分解の初期過程について、極低温における電子スピン共鳴スペクトルの測定を含む詳細な検討を行い、これらの化合物では分子設計どおり、光反応性置換基の光分解が NO の発生を誘発していることを証明した。この章に述べられている結果の一部は、光 NO 発生剤の光分解を直接観測した最初の例として、すでに学術雑誌に速報として発表されており、特に、NO 発生の直接観測を可能にした独創的な分子設計が高い評価を受けた。このことから、本論文の研究結果が、学術的な新規性、重要性をもつことが理解できる。

第 3 章では、前章で合成された新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体が、室温溶液中においても光 NO 発生剤として機能するかどうかを調べた。NO の検出剤として知られている TPPCo、あるいは PTIO を含むベンゼン溶液中で新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体に光照射し、紫外可視吸収、あるいは電子スピン共鳴スペクトルの変化を測定したところ、室温溶液中においても確かに NO が発生していることが確認された。さらに、新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体の NO 発生効率を評価したところ、これらはすでに市販されている光 NO 発生剤に劣らない光分解効率を示すことが判明した。室温溶液中における光反応生成物の単離と構造決定もなされており、NO 発生効率の検討に複数の NO 検出剤を用いた点とともに、新規 *N*-ニトロソアニリン誘導体の光分解過程について、多面的に慎重に検討した研究であると評価された。

第 4 章に総括されているように、本論文に示された結果は、古くから研究されている *N*-ニトロソアニリンの光化学反応に新しいページを付け加えるものであり、また、高効率的に NO を発生させる光 NO 発生剤の分子設計に新しい知見を与えるものである。さらに、有機反応機構の研究の観点からは、不安定化学種の構造決定における極低温マトリックス単離法の有用性を顕著に示した研究といえる。この意味で、本論文に述べられた研究は、特定分野の学術的興味にとどまらず、様々な研究分野へ広く波及する研究であると評価された。

結び

なお、既に学術雑誌に発表されている論文が、本論文の提出者と指導教員の 2 名の連名であることにも示されているように、本論文中に記載された合成および測定実験、分子軌道計算、結果の解析は、全て論文提出者が行ったものである。

よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。