

氏名 (本籍)	KHURNIA KRISNA PUJI PAMUNGKAS (インドネシア共和国)
学位の種類	博士 (工学)
学位授与番号	甲第619号
学位授与日付	令和4年3月25日
専攻	工学専攻
学位論文題目	The Chemistry of 5-aminothiazole and its derivatives (5-アミノチアゾールとその誘導体の化学)
学位論文審査委員	(主査) 教授 海老原 昌弘 (副査) 教授 村井 利昭 教授 久米 徹二

## 論文内容の要旨

Khurnia Krisna Puji Pamungkas 氏の論文では、硫黄原子と窒素原子を含む五員環化合物であるチアゾールが有する三つの炭素置換基に、一つまたは二つのピリジル基、さらに5位炭素置換基にアリールアミノ基を導入した化合物の基本骨格の合成法の開発、合成された化合物の光物性の調査、それらを配位子とした金属錯体を導き、構造や物性の特徴を明らかにしている。論文は五つの章からなっている。

第一章では、チアゾール化合物の合成や特性に関する一般的な背景を述べるとともに、今回5-アミノチアゾールにピリジル基を導入した化合物を研究対象とした動機について述べている。また論文の後半ではホウ素錯体合成について述べているが、それに関する一般的な背景にも言及している。

第二章では、5-アミノチアゾールを合成した反応の詳細を示している。さらに遷移金属である Co, Ni や Zn の塩を用いた錯体合成の結果にも触れている。このうち Ni 錯体は単結晶構造解析によって Ni の配座はオクタヘドラルであり、塩素が架橋したダイマー構造を取ることを明らかにしている。また配位子として用いたチアゾールが蛍光発光することとは対照的に、多くの場合金属錯体を形成することによって消光していた。その中、ハロゲン化亜鉛に配位しても蛍光発光量子収率が低下しない配位子を特定することに成功している。さらに THF 中、配位子に対して酢酸銅や酢酸鉄を加えても発光強度は変化しない一方で、酢酸亜鉛を加えた際には発光強度が増大する配位子も見出し、亜鉛をセンシングできるプローブとして利用できることも示唆している。

第三章では、チアゾール環の5位に水素、4位に2-ピリジル基を導入した誘導体の合成を行っている。反応効率は2位に組み込まれた置換基に依存していたが、5種類の誘導体の合成に成功している。そのうち2位および4位のいずれにも2-ピリジル基を導入した化合物の X 線構造解析を行い、分子はほぼ平面であることを明らかにしている。

第四章では、三章で合成できたチアゾールの5位の水素をアリールアミノ基に置換する反応の条件最適化を行っている。すなわち5位の水素を臭素に置換した後、Pd 触媒を用いた Buchwald-Hartwig アミノ化反応によってアリールアミノ基を導入している。その結果、チアゾール環4位の2-ピリジル基に含まれる窒素原子とアリールアミノ基が有する窒素原子とで、チアゾール環を介した1,5-二座配位子を世界で初めて導くことに成功している。さらにこの配位子がホウ素原子に配位した化合物を安定に単離し、立体構造、光特性を明らかにしている。ホウ素錯体の X 線構造解析の結果は、チアゾール環五位アミノ基上のアリール基がチアゾール環平面より 74°ねじれていること、ホウ素原子は、テトラヘドラル構造であることを示している。一連の誘導体のうち2位に4-ピリジル基を有する錯体については、酸の添加による発光波長の変化も調査している。すなわちルイス酸やブレンステッド酸をこのホウ素錯体に添加すると、吸収スペクトル、蛍光発光スペクトルいずれも長波長にシフトし、緑色発光を達成している。

第五章では、これらの結果を総括している。

以上いずれの系も、所属する研究室で開発されてきた、蛍光発光性5-アミノチアゾールを基本として、従来は未開拓だった遷移金属錯体や、チアゾール環を介した1,5-含窒素二座配位子とそのホウ素錯体を初めて導き、構造ならびに光物性を明らかにしている。

### 論文審査結果の要旨

委員会は、五章からなる論文内容について、主にその独自性・斬新さの点から精査した。その結果、試行錯誤を繰返した末に達成した、選択的反応結果やそれによって得られる生成物の同定が明確に行われていること、従来法では合成困難なハウ素錯体を導き、Zn センシングの新たな可能性を提案していることから、十分な内容の博士論文であると判定した。2月10日に開催された公聴会では、口頭発表を行った後、以下の質問を受けた。すなわち Stokes シフトの大きさは何に起因しているか、基底状態と励起状態での構造変化について、Zn イオンのセンシングは水中では行ったことがあるか。これらの質問に対して、自分自身が実験を行った結果や考察できている内容に関しては概ね回答していた。

### 最終試験結果の要旨

以上、提出された学位論文、ならびに公聴会での質疑応答の結果、本論文は博士の学位に相応しい内容を有しており、Khurnia Krisna Puji Pamungkas 氏自身、博士の学位に相応しい資質を有していることが認められた。よって、最終試験の結果を合格とした。

---

Synthesis of 5-H Thiazoles via Thioamide Dianions with Thioformamides: Pyridylmethyl Group on the Nitrogen Atom of Thiazole Promotes the Formation of 5-H Thiazole, Puji Pamungkas, K. K.; Hattori, S.; Maruyama, T.; Ebihara, M.; Murai, T. *Heterocycles* **2021**, 103 (1), 258–266.

Boron Complexes of Thiazole-bridged 1,5-Bidentate Nitrogen Ligands: Synthesis and Acid-responsive Photophysical Properties, Puji Pamungkas, K. K.; Maruyama, T.; Murai, T. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19 (31), 6804–6811.