

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 14040 号
------	---------------

氏 名 八木 篤実

論 文 題 目

Chemistry of Diazacorrphycenes
(ジアザコルフイセンの化学)

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	工学研究科	教授	山下 誠
委員	名古屋大学	工学研究科	准教授	三宅 由寛
委員	名古屋大学	物質科学国際研究センター	教授	山口 茂弘

論文審査の結果の要旨

八木篤実君提出の論文「Chemistry of Diazacorrphycenes (ジアザコルフィセンの化学)」は、ポルフィリンと構造異性体の関係にあるコルフィセンに対して隣接する窒素原子を導入した14,15-ジアザコルフィセン金属錯体の合成法開発と物性調査を行ない、この化合物を出発物として10-アザコロール金属錯体の合成法開発とその物性について明らかにしたものである。本論文の各章の概要は以下の通りである。

第一章では本博士論文の研究背景についての説明している。本章の導入として機能性 π 共役化合物群であるポルフィリンに対してヘテロ原子を導入する物性変調方法の特徴や効果について示している。窒素原子の導入が π 共役化合物の物性に与える影響について説明し、ヘテロ原子を導入する物性変調方法における窒素原子の有用性について言及している。窒素原子を有するメゾ改変ポルフィリンに関するこれまでの研究について触れ、それらの合成法や窒素原子が導入されたことによって発現した物性について言及している。

第二章では連続したメゾ位に窒素原子を二つ有する14,15-ジアザコルフィセンの合成とその物性に関して記述している。緒言ではヘテロ原子が二つ隣接して配置された際に発現する現象や、 π 共役化合物の物性変調法としてヘテロ原子を導入する方法、ポルフィリンの構造異性体について言及している。ポルフィリンの構造異性体であるコルフィセンという骨格は連続したメゾ位を有していて、この連続したメゾ位に窒素原子を二つ導入した14,15-ジアザコルフィセンのパラジウム錯体と銅錯体の合成を行なった。 ^1H NMRスペクトルやDFT計算を用いた実験からジアザコルフィセンパラジウム錯体は芳香族性を有していることを明らかにした。また、単結晶X線構造解析を用いた構造の決定に成功している。結合長と結合交代の度合いを表すHOMA値を用いた議論から隣接するメゾ位部分も含めて環全体に共役系が広がっていることを明らかにした。紫外-可視吸収スペクトルではポルフィリン類縁体に特徴的なSoret帯、Q帯のようなスペクトルを与えることを確認している。電気化学特性についてサイクリックボルタメトリーを用いた実験から窒素原子を導入したことによって電子受容性が向上したことを明らかにした。ブレンステッド酸を用いた滴定実験から、窒素原子を隣接させて導入したことによって塩基性が向上したことを実験的に確認した。また、これらの結果についてDFT計算を用いてサポートしている。

第三章では14,15-ジアザコルフィセンの熱変換反応を用いた10-アザコロール(type II)および、それに続く酸化反応によって10-アザコロール(type I)の合成および物性調査に関して記述している。緒言では10位に様々なヘテロ原子が導入されたコロールに関するこれまでの研究について説明している。特に窒素原子を有する10-アザコロールに関する研究についてより詳細に説明している。また、コロール銅錯体に関連する研究背景について述べている。14,15-ジアザコルフィセンのパラジウム錯体および銅錯体に対して加熱操作を行なうことによって、外周部にアミン型窒素原子を有する10-アザコロール(type II)の合成を達成した。ジアザコルフィセンパラジウム錯体と構造異性体の関係にあるジアザポルフィリンパラジウム錯体に対して同様の加熱操作を行なうと反応は全く進行しないことを明らかにし、熱反応性の違いが分子構造に起因するとの考察を行なっている。DFT計算化学を用いたジアザポルフィリンとポルフィリンパラジウム錯体のエネルギーの比較を行ない、ジアザポルフィリンパラジウム錯体の方がより大きなエネルギーを有していることを明らかにした。単結晶X線構造解析の結果から得られた結合角の比較を行なうことで、このエネルギー差は骨格の歪みに由来していると考えられている。外周部にアミン型窒素原子を有する10-アザコロール(type II)に対して酸化反応を行なうことで、外周部にイミン型窒素原子を有する10-アザコロール(type I)の合成を達成した。電気化学物性の調査を行ない、窒素原子の大きな電気陰性度によって電子受容性が向上したことを明らかにした。 ^1H NMRスペクトルにおける温度応答性を見出し、一重項と三重項状態のエネルギー差について明らかにした。

第四章では本研究の結論を与えている。本博士論文ではメゾ位に対して窒素原子を導入したポルフィリノイドの合成法の開発に成功した。それらの化合物の解析を行ない、その構造や物性を明らかにした。その結果、非共有電子対や大きな電気陰性度、2級アミンの酸化特性など炭素が有していない窒素原子特有の性質を活かしてポルフィリノイドの物性に变化を与えることに成功した。コルフィセン骨格に対するヘテロ原子の導入や(第二章)、10-ヘテロコロールの合成および物性調査(第三章)を通じて、機能性分子であるポルフィリノイドの合成法開発や機能化を達成しており、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八木篤実君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。