

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 11878 号
------	---------------

氏 名 山路 文香

論 文 題 目

Functionalization of Diazaporphyrins Based on Characteristics of Peripheral Nitrogen Sites
(外周窒素部位の特性に基づくジアザポルフィリンの機能化)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	忍久保 洋
委員	名古屋大学	教授	大井 貴史
委員	名古屋大学	教授	山口 茂弘
委員	名古屋大学	准教授	三宅 由寛

論文審査の結果の要旨

山路文香君提出の論文「Functionalization of Diazaporphyrins Based on Characteristics of Peripheral Nitrogen Sites(外周窒素部位の特性に基づくジアザポルフィリンの機能化)」では、ジアザポルフィリンの外周部の窒素原子の反応性を活かした官能基化法の確立および新規機能性分子の開発に成功し、その物性を明らかにした。

第1章ではジアザポルフィリンおよび関連する π 電子化合物に関する研究背景について述べている。機能性色素分子であるポルフィリンにヘテロ元素を導入したヘテロポルフィリン分子に関するこれまでの研究背景について要約している。中でも、ジアザポルフィリンは、ポルフィリンとフタロシアニンのハイブリッド骨格であり、これら2種類の色素の性質を併せもつ興味深い分子であることを述べており、材料へと展開するための官能基化法の開発の必要性について述べている。

第2章では、ジアザポルフィリンの新規官能基化法として、ジアザポルフィリンのメゾ位窒素のリチウムへの配位を鍵とする β 位選択的なアルキル化反応の開発について述べている。また、得られたクロリン型付加体が原料のジアザポルフィリンとは大きく異なる光吸収特性を示すことを明らかにしている。

第3章では、第2章で得られたジアザポルフィリンの外周窒素上への金属配位特性に関する知見に基づいた、ジアザポルフィリンの外部配位金属錯体の合成について述べている。 β 位にピリジン環をもつピリジルジアザポルフィリンを設計・合成し、それを二座配位子として有する白金、ルテニウム、レニウム錯体の合成に成功している。また、得られた遷移金属錯体の構造を単結晶X線構造解析により明らかにし、ジアザポルフィリンの外周窒素上で金属と配位結合できることを初めて実証している。また、これらの遷移金属錯体がいずれも可視光領域に幅広い吸収をもつことを明らかにしている。本章で確立した手法は、従来光触媒として用いられてきた遷移金属錯体に、ポルフィリン特有の光捕集機能を付与するための配位子設計へと展開できるものである。

第4章では、電子不足芳香環であるジアザポルフィリンに対する選択的還元反応および得られた還元生成物の特性について述べている。ジアザポルフィリンに対して、ヒドリド還元剤および電子移動還元剤の二種類の試薬を使い分けることで、炭素-炭素二重結合および炭素-窒素二重結合を選択的に還元することに成功している。これにより、二種類の還元生成物を選択的に作り分けられることを見いだした。特に、電子移動還元剤を用いることで、これまで合成が困難であった 20π 電子系反芳香族化合物を短行程で合成することに成功し、その構造および特異な性質を明らかにしている。また、炭素-炭素二重結合の還元生成物の光物性についても明らかにしている。

以上のように、本博士論文では、ジアザポルフィリンの外周部の窒素原子の反応性を活かした分子修飾法を確立することに成功し、ジアザポルフィリンを基盤とする新規機能性分子の創成へと発展させている。本研究により得られた結果は、ジアザポルフィリンの機能性有機材料としての実用化を期待させるものであり、有機化学・有機材料化学のみならず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山路文香君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。