The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Syntheses, Structures, and Characteristics of the Trifluoromethylated Porphycene and Metalloporphycene
Author(s)	Ito, Kazuyuki
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27602
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【29】

氏　　名	伊　藤　和　幸（いとう かずゆき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９９８　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科応用化学専攻
学　位　論　文　名	Syntheses, Structures, and Characteristics of the Trifluoromethylated Porphycene and Metalloporphycene **（トリフルオロメチル基を導入したポルフィセンとポルフィセン金属錯体の合成、構造、及び化学的性質）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　林　　高史 （副査） 教　授　大島　　巧　　教　授　平尾　俊一　　教　授　桑畑　　進 教　授　宇山　　浩　　教　授　今中　信人　　教　授　安藤　陽一 教　授　田川　精一

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は、トリフルオロメチル基を導入したポルフィセンとポルフィセン金属錯体の合成、構造、及び化学的性質に関する研究成果をまとめたものであり、序論、本章４章、及び結論から構成されている。

第一章では、強力な電子求引基であるトリフルオロメチル基をピロールβ位に合計４つ導入したポルフィセン（ポルフィリン構造異性体）を合成し、その物性の評価を行った。得られた修飾ポルフィセン（CF_3 ポルフィセン）は CF_3 基の導入により、HOMO－LUMO ギャップが大きく減少していることを確認した。また、結晶構造解析の結果から CF_3 基の立体障害により大きくサドル型に歪んだ構造を有していることを明らかとした。

第二章では、CF_3 ポルフィセンを還元することによって、非芳香族化合物である 20π電子系のポルフィセンの合成を検討した。通常、非芳香族化合物は非常に不安定であるが、環骨格の対称性低下と電子求引基を導入した結果、安定に 20π電子系のポルフィセンを単離することに成功した。また、結晶構造解析の結果から、π系を変換したことにより、20π電子系のポルフィセンが CF_3 ポルフィセンより更に歪んだ構造となっていることを確認した。

第三章では、CF_3 ポルフィセンを配位子とした鉄錯体の合成を行い、その物性の評価を行った。また、ピリジン中で自動還元が起こることを明らかとし、結晶構造解析の結果から、ポルフィリン鉄２価ビスピリジン錯体に比べ非常に平面性を保った構造をしていることを示した。更に、様々なポルフィリン類縁体を用いて、ピリジン中での反応性を検討し、唯一 CF_3 基を有するポルフィセン鉄錯体において、速やかに自動還元反応が進行することを明らかにした。

第四章では、CF_3 基を導入したポルフィセン人工補欠分子を合成し、アポミオグロビンに挿入した再構成ミオグロビンの調製を行った。酸素と一酸化炭素に対するリガンド挙動を測定し、ポルフィセン人工補欠分子に CF_3 基を導入した影響について評価した。CF_3 基を導入したことにより、酸素の解離速度が増大することを見出した。また FT-IR 測定の結果、C－O の結合様式が大きく変化しており、鉄から CO への逆電子供与が弱くなっている点を考察した。また、この再構成ミオグロビンでは酸素親和性の低下が見られたにも関わらず、自動酸化速度が比較的遅いことを確認し、CF_3 基を導入したことにより鉄２価状態を安定化している可能性を示唆する結果を得た。

論文審査の結果の要旨

本論文は、トリフルオロメチル基を導入したポルフィセン（ポルフィリン構造異性体）とポルフィセン金属錯体の合成、構造及び化学的特性に関する研究成果をまとめたものである。主な結果を要約すると以下の通りである。

1. 強力な電子求引基である CF_3 基を導入したポルフィセン（CF_3 ポルフィセン）を合成し、その物性を評価している。その結果、CF_3 基を導入により、HOMO－LUMO ギャップが大きく減少していることを明らかとしている。
2. CF_3 ポルフィセンの還元を実施し、非芳香族化合物である 20π電子系のポルフィセンの合成を検討している。通常、非芳香族化合物は非常に不安定であるが、環骨格の対称性低下と CF_3 基導入により、20π電子系のポルフィセンの安定な単離に成功している。また、結晶構造解析の結果から、20π電子系のポルフィセンが、芳香属性を有する CF_3 ポルフィセンより、更に歪んだ構造となっていることを確認している。
3. CF_3 ポルフィセンを配位子とした鉄錯体を合成し、その物性の評価を行うとともに、ピリジン中で自動還元が起こることを明らかにしている。更に、様々なポルフィリン類縁体の鉄錯体を用いて、ピリジン中での反応性を検討し、唯一 CF_3 基を有するポルフィセン鉄錯体において、速やかに自動還元反応が進行することを示している。
4. CF_3 基を導入したポルフィセン人工補欠分子を合成し、アポミオグロビンに挿入した再構成 CF_3 ミオグロビンの調製を検討している。酸素と一酸化炭素に対するリガンド挙動を評価したところ、CF_3 基の導入により、酸素の解離速度が増大することを見出している。また FT-IR 測定の結果、C－O の結合様式が大きく変化しており、鉄から CO への逆電子供与が弱くなっている点を考察している。更に、再構成 CF_3 ミオグロビンでは酸素親和性の低下が見られたにも関わらず、自動酸化速度が比較的遅いことを確認し、CF_3 基を導入したことによって鉄２価状態を安定化している可能性を示唆する結果を得ている。

以上のように、本論文は電子求引基である CF_3 基を導入したポルフィセン、及びその金属錯体において、通常不安定な還元状態を安定化する性質を有していることを明らかとしている。この物性は、環骨格の対称性変換と CF_3 基導入によって、初めて見られた性質であり、テトラピロール化学の領域における重要な知見を与えている。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。