Osaka University Knowledge Archive

Title	Structures and Electron-Transfer Properties of Saddle-Distorted Protonated Porphyrins and Phthalocyanines and Their Molecular and Supramolecular Assemblies
Author(s)	本多, 立彦
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59178
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【75】

氏　　　　　名	本　多　立　彦
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　２５４６６　号
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学　位　論　文　名	Structures and Electron-Transfer Properties of Saddle-Distorted Protonated Porphyrins and Phthalocyanines and Their Molecular and Supramolecular Assemblies （サドル型歪みを有するプロトン化ポルフィリン・フタロシアニン及びそれらを基盤とする複合分子・超分子の構造と電子移動特性）
論文審査委員	（主査） 教　授　福住　俊一 （副査） 教　授　宮田　幹二　　教　授　菊地　和也　　教　授　伊東　　忍 教　授　伊東　一良　　教　授　高井　義造　　教　授　金谷　茂則 教　授　渡部　平司　　教　授　兼松　泰男 筑波大学大学院数理物質科学研究科教授　小島　隆彦

論　文　内　容　の　要　旨

ポルフィリン・フタロシアニンは可視光領域での光捕集能、可逆な酸化還元特性を有する拡張π共役系分子である。近年、これらポルフィリン類の機能性有機材料への応用が注目されており、用途に応じたポルフィリン類の化学的、電子的性質の改変が必要とされる。これまでに用いられてきた置換基や金属イオンの導入といった手法に比べて、プロトン化は可逆な反応であり、酸の添加という容易な操作により達成されるため、ポルフィリン類の酸化還元特性をはじめとする物性を簡便かつ可逆に制御するための有効な手段であると考えられる。しかし、高い平面性を有するポルフィリン及びフタロシアニンの塩基性は低く、プロトン化には強酸性条件を必要とした。

そこで、本研究では構造的歪みを有するポルフィリン類の高い塩基性に注目し、サドル型に歪んだポル

フィリン・フタロシアニンに関して、一連の研究を行った。本博士論文は以下の７章から構成されている。

第１章では、プロトン化ポルフィリンと、プロトン化に用いた酸の共役塩基との間での相互作用について検討した。その結果、弱酸であるカルボン酸を用いてプロトン化した場合には、固体・溶液状態において共役塩基との間で水素結合超分子を形成することが分かった。

第２章では、カルボキシル基を有する種々の電子ドナー分子を用いてプロトン化することで、直接水素結合によって連結したドナー・アクセプター超分子系の構築を行い、その超分子内光電子移動特性を系統的に明らかにした。

第３章では、水素結合部位と配位部位の両方を有するピリジンカルボン酸をリンカーとして用い、共にサドル型に歪んだポルフィリン－亜鉛フタロシアニン複合超分子の構築とその超分子内光誘起電子移動について調べた。

第４章では、歪んだスズポルフィリンの強い軸配位性を利用して、軸配位子としてカルボキシル基を有するプロトン化ポルフィリンを用いたポルフィリン三量体の構築とその光ダイナミクスについて調べた。

第５章では、歪んだフタロシアニンを用いることで、異なるサイトでのプロトン化が中心金属の有無によって切り替わることが明らかにした。

第６章では、アルコキシ基を導入した亜鉛フタロシアニンが、分子内水素結合を形成するために高い塩基性を有することを明らかにした。

第７章では、歪んだコバルトフタロシアニンを用いた酸素還元反応におけるフタロシアニン環のプロトン化が与える影響について検討した。

最後に、以下の結果の総括を記した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、機能性有機材料として重要な役割を担うポルフィリン・フタロシアニンの物性を制御するための新たな方法としてプロトン化反応に注目し、一連の研究成果をまとめたものである。その内容は以下のように要約される。

第１章では、サドル型歪みを有するポルフィリンのプロトン化反応において、プロトン化ポルフィリンとプロトン化に用いた酸の共役塩基との間での相互作用について述べている。また、弱酸であるカルボン酸を用いてプロトン化した場合には、固体・溶液状態において共役塩基との間で水素結合超分子を形成することを明らかにしている。

第２章では、カルボキシル基を有する種々の電子ドナー分子を用いてプロトン化することで、直接水素結合によって連結したドナー・アクセプター超分子系の構築を行い、その超分子内光電子移動特性を系統的に明らかにしている。

第３章では、水素結合部位と配位部位の両方を有するピリジンカルボン酸をリンカーとして用い、共にサドル型に歪んだポルフィリン－亜鉛フタロシアニン複合超分子の構築とその超分子内光誘起電子移動について述べている。

第４章では、歪んだスズポルフィリンの強い軸配位性を利用して、軸配位子としてカルボキシル基を有するプロトン化ポルフィリンを用いたポルフィリン三量体の構築とその光ダイナミクスについて述べている。

第５章では、歪んだフタロシアニンを用いることで、異なるサイトでのプロトン化が中心金属の有無によって切り替わることが明らかにしている。

第６章では、アルコキシ基を導入した亜鉛フタロシアニンが、分子内水素結合を形成するために高い塩基性を有することを明らかにしている。

第７章では、歪んだコバルトフタロシアニンを用いた酸素還元反応におけるフタロシアニン環のプロトン化が与える影響について述べている。

以上のように、本博士論文は、構造的な歪みを有するポルフィリン・フタロシアニンのプロトン化反応に注目し、プロトン化反応によるポルフィリン類の電子受容性の向上を利用した光電子移動超分子系及び触媒反応系への応用を行ったものであり、高く評価できる。本博士論文で得られた知見は、プロトン化反応に基づくポルフィリン類の物性の制御及び機能発現につながる重要なものであると考えられ、博士論文として価値あるものと認める。