



Title	Finely Designed Porphyrinoids: Metallocorrinoid Catalysts for Small Molecule Activation and a Porphycene Chromophore with Near-infrared Absorption
Author(s)	小川, 歩
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72362
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (小川 歩)	
論文題名	Finely Designed Porphyrinoids: Metallocorrinoide Catalysts for Small Molecule Activation and a Porphycene Chromophore with Near-infrared Absorption (精密に設計されたポルフィリノイド：小分子活性化を促進する金属コリノイド触媒および近赤外光吸収能を有するポルフィセンの創製)
論文内容の要旨	
ポルフィリンは四つのピロールが環状に繋がった構造を有しており、“pigment of life”と呼ばれるように、可視光領域に吸収を示し、生体活動において非常に重要な役割を担う化合物である。これまで、自然界に存在するポルフィリンの機能に着目し、さらなる特性の付与、向上をめざし、様々なポルフィリン類縁体（ポルフィリノイド）が人工的に合成されてきた。本博士論文では特に、モノアニオン性配位子として機能するテトラデヒドロコリンおよびビピリコロール、ポルフィリンの構造異性体であり可視光領域に強い吸収を示すポルフィセンに着目し、骨格の化学修飾に伴う金属錯体の反応性および物性の変化について評価した。 第一章では、メチン架橋部位（メソ位）にアリル置換基を有するテトラデヒドロコリンのコバルト錯体（Co(II)TDHC）を合成し、水素発生反応および二酸化炭素還元反応に対する低原子価コバルト種の反応性評価を実施した。電気化学測定の結果、Co(II)/Co(I)の変化に相当する酸化還元電位が、二価のアニオン性配位子であるテトラフェニルポルフィリンのコバルト錯体（Co(II)TPP）と比較して0.75 V正にシフトすることが明らかになった。この結果から、Co(II)TDHCにおけるCo(I)種が、モノアニオン性配位子であるテトラデヒドロコリンにより大きく安定化されていることが示唆された。二酸化炭素還元雰囲気下における定電位電解の結果、Co(II)TDHCは二酸化炭素還元よりも熱力学的に有利な水素発生を優先的に促進することが判明した。以上第一章では、モノアニオン性配位子による低原子価金属種の過剰な安定化は、二酸化炭素還元雰囲気下での選択的な水素発生に繋がることを明らかにした。 第一章の結果を踏まえ第二章では、Co(I)種を若干不安定にする配位子設計により二酸化炭素還元に対する反応性が生まれるという仮説を立て、テトラデヒドロコリンよりも配位子の電子供与性が高いモノアニオン性配位子であるビピリコロールに着目し、そのコバルト錯体（Co(II)BIPC）を合成した。電気化学測定の結果、Co(II)BIPCはCo(II)TDHCよりも反応性の高いCo(I)種を生成し、二酸化炭素から一酸化炭素への還元を選択的に促進することが確認された。さらに、過電圧に対する反応速度の関係について調べたところ、Co(II)BIPCはCo(II)TPPと比較してより小さな過電圧で触媒活性を示すことが明らかになった。以上の結果は、二酸化炭素還元触媒の配位子としてのモノアニオン性配位子の有用性を示す結果である。 第三章では、長波長領域の光の効率的な吸収をめざし、共役系を拡張したポルフィセンであるメソジベンゾポルフィセン（mDBPc）を合成した。吸収スペクトル測定および電気化学測定の結果から、mDBPcは非常に小さなHOMO-LUMOギャップを有し、可視近赤外領域（600-1100 nm）に吸収を示すことが明らかになった。さらに、X線光電子分光測定および量子化学計算の結果から、mDBPcはインナーのプロトンがシス位の状態に位置するシス体で安定に存在することが示唆された。この結果は、これまでに報告されてきたポルフィセンやその誘導体がトランス体で存在することを踏まえると非常に興味深い結果である。 以上、本博士論文では、適切な構造修飾によりポルフィリノイドの物性、金属錯体の反応性の大幅な変化が可能であることを実証した。本研究において得られた結果は、より高活性な小分子活性化触媒の開発、および高い光吸収能を有する色素化合物の合成における指針となるものである。さらに将来的には、本研究分野における発展が、資源循環型社会の実現に向けた新たな触媒や材料開発に対して大きく貢献することが期待される。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (小 川 歩)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	林 高史
	副 査	教授	桑畑 進
	副 査	教授	櫻井 英博
	副 査	教授	南方 聖司
	副 査	教授	今中 信人
	副 査	教授	宇山 浩
	副 査	教授	町田 憲一
	副 査	教授	能木 雅也
	副 査	教授	古澤 孝弘
論文審査の結果の要旨			
ポルフィリンは四つのピロールが環状に繋がった構造を有しており、生体活動において非常に重要な役割を担う化合物である。これまで、自然界のポルフィリンよりも優れた特性の付与、向上をめざし、様々なポルフィリン類縁体（ポルフィリノイド）が人工的に合成されてきた。本博士論文では特に、モノアニオン性配位子として機能するテトラデヒドロコリンおよびビピリコロール、ポルフィリンの構造異性体であり可視光領域に強い吸収を示すポルフィセンに着目し、骨格の化学修飾に伴う金属錯体の反応性および物性の変化について評価している。 第一章では、メソ位にアリル置換基を有するテトラデヒドロコリンのコバルト錯体 (Co(II)TDHC) を合成し、水素発生反応および二酸化炭素還元反応に対する低原子価コバルト種の反応性評価を実施している。電気化学手法を用いて、Co(II)/Co(I)の変化に相当する酸化還元電位が、二価のアニオン性配位子であるテトラフェニルポルフィリンのコバルト錯体(Co(II)TPP)と比較して 0.75 V 正にシフトすることが明らかにしている。この結果から、Co(II)TDHC における Co(I)種が、モノアニオン性配位子であるテトラデヒドロコリンにより大きく安定化されていることが示唆されている。二酸化炭素還元雰囲気における定電位電解の結果、Co(II)TDHC は二酸化炭素還元よりも熱力学的に有利な水素発生を優先的に促進することが判明し、モノアニオン性配位子による低原子価金属種の過剰な安定化は、二酸化炭素雰囲気下での選択的な水素発生に繋がることを見出している。 第二章では、Co(I)種を若干不安定にする配位子設計により二酸化炭素還元に対する反応性が生まれるという仮説の下、テトラデヒドロコリンよりも配位子の電子供与性が高いモノアニオン性配位子であるビピリコロールに着目し、そのコバルト錯体(Co(II)BIPC)を合成している。電気化学測定の結果、Co(II)BIPC は Co(II)TDHC よりも反応性の高い Co(I)種を生成し、二酸化炭素から一酸化炭素への還元を選択的に促進することが確認している。さらに、過電圧に対する反応速度の関係について調査し、Co(II)BIPC が Co(II)TPP と比較して小さな過電圧で触媒活性を示すことを明らかにしている。本結果は、二酸化炭素還元触媒の配位子としてのモノアニオン性配位子の有用性を示すものである。 第三章では、長波長領域の光の効率的な吸収をめざし、共役系を拡張したポルフィセンであるメソジベンゾポルフィセン(mDBPc)を合成している。吸収スペクトル測定および電気化学測定の結果から、mDBPc は非常に小さな HOMO-LUMO ギャップを有し、可視近赤外領域 (600-1100 nm) に吸収を示すことを明らかにしている。さらに、X 線光電子分光測定および量子化学計算の結果から、mDBPc はインナーのプロトンがシス位の状態に位置するシス体で安定に存在することを示唆している。この結果は、これまでに報告されてきたポルフィセンやその誘導体がトランス体で存在することを踏まえると非常に興味深い結果である。 以上のように、本論文は適切な構造修飾によりポルフィリノイドの物性、金属錯体の反応性の大幅な変化が可能			

であることを実証している。本成果は、より高活性な小分子活性化触媒の開発、および高い光吸収能を有する色素化合物の合成における指針となるものである。さらに将来的には、本研究分野における発展が、資源循環型社会の実現に向けた新たな触媒や材料開発に対して大きく貢献することが期待される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。