

氏 名	KENNEDY MAWUNYA HAYIBOR			
授与した学位	博 士			
専攻分野の名称	理 学			
学位授与番号	博甲第	7 0 4 4	号	
学位授与の日付	2 0 2 4 年	3 月	2 5 日	
学位授与の要件	自然科学研究科 学際基礎科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)			
学位論文の題目	Studies on Selective Synthesis and Coordination Abilities of Unsymmetrical Azines with Pyridyl, Imidazolyl, and Oxazolyl Substituents and Structures and Properties of Their Iron(II) and Nickel(II) Complexes (ピリジル、イミダゾリル及びオキサゾリル基を有する非対称アジンの選択的合成と、それらを配位子として含む鉄(II)及びニッケル(II)錯体の構造及び性質に関する研究)			
論文審査委員	教授 鈴木孝義	教授 西原康師	准教授 砂月幸成	教授 赤司治夫
学位論文内容の要旨				
<p>This thesis comprised of five chapters is dedicated to the Studies on Selective Synthesis and Coordination Abilities, of Unsymmetrical Azines with (Pyridyl, Imidazolyl, and Oxazolyl Substituents and Structures and Properties of their Iron(II) and Nickel(II) Complexes. These compounds were exclusively obtained in high yields.</p> <p>Chapter One reported a comprehensive review of the chemistry of diimine functionality (azine), where stereochemistry and some applications of azine molecules are highlighted.</p> <p>Chapter Two describes the synthesis and characterization of Ni^{II} complexes of 2-pyridylmethylidenehydrazono-4-imidazolylmethane (= HL^H), [Ni(HL^H)₂](PF₆)₂ and 2-pyridylmethylidenehydrazono-4-(2-methylimidazolyl)methane (= HL^{Me}), [Ni(HL^{Me})₂](PF₆)₂, where the crystal and molecular structures were revealed by single-crystal X-ray diffraction. Both complexes' crystallization behavior and UV-vis spectroscopic characteristics have also been reported.</p> <p>Chapter Three explains the synthesis and characterization of the Fe^{II} complex, [Fe(HL^H)₂](PF₆)₂·H₂O (1H) using FT-IR, UV-Vis, and NMR spectroscopy, and cyclic voltammetry, and SC-XRD. The properties of the current elucidated complex, [Fe(HL^H)₂](PF₆)₂·H₂O (1H) were compared and contrasted with those of our previously characterized kryptoracemate complex, [Fe(HL^{Me})₂](PF₆)₂·1.5H₂O (1Me).</p> <p>Chapter Four provides an in-depth exploration of the coordination mode of a new unsymmetrical azine-based ligand, viz 2-pyridylmethylidenehydrazono-4-(2-methyloxazolyl)methane (L^{Me}), of Ni^{II} and Fe^{II} complexes; [Ni(L^{Me})₂](PF₆)₂ and [Fe(L^{Me})₂](PF₆)₂. Characterizations of the complexes were accomplished using analytical tools such as FT-IR, UV-Vis, NMR spectrometers, and SC-XRD.</p> <p>Chapter Five delves into the selective formation of unsymmetrical azine ligands with Fe^{II} and Ni^{II} ions, emphasizing the pivotal role of steric preferences in five- and six-membered chelate rings. This selectivity manifests during the formation of unsymmetrical azines, including HL^H, HL^{Me}, and L^{Me}, in the presence of a stoichiometric mixture with Fe^{II} and Ni^{II} salts. The driving force behind this preference is the specific E(py), Z(im)/Z(ox) conformation, aligning with the steric propensities of the 2-pyridyl and 4-imidazolyl azine/4-oxazolyl moieties, favoring unsymmetrical azine formation. The intricate interplay of these structural elements, discussed in prior chapters, highlights the nuanced and sophisticated nature of the observed reactions. The selective formation of HL^H, HL^{Me}, and L^{Me} is attributed to distinct steric preferences in five- and six-membered chelate rings, underscoring the paramount importance of the E(py), Z(im)/Z(ox) configuration. This synthesis consolidates earlier findings, emphasizing the crucial role of conformational considerations in comprehending and predicting reaction outcomes.</p>				

論文審査結果の要旨

Kennedy Mawunya Hayiborは、学位論文審査のための論文発表会において以下の発表を行った。初めに本論文で取扱うアジン化合物の特徴的な化学的挙動と具体的な応用例を紹介したのち、そのうち非対称構造を有するアジン化合物が如何に物質科学的に興味深く、かつ合成が困難であるかを自身の実験結果も交えて説明した。ついで、Chapter IIで示したニッケル(II)を鋳型として用いた非対称アジン錯体の高選択的な合成の成功例を、生成錯体の構造解析及び磁性測定の結果を含めて紹介した。Chapter IIIでは、金属錯体を用いると非対称アジン化合物が高選択的に生成する理由を調査するため、新たな非対称アジン鉄(II)錯体を合成した。その構造解析から得られた構造パラメータを類似錯体と比較することにより、選択性の発現理由がキレート環形成の熱力学的な安定性に由来するという仮説を導いた。Chapter IVでは自ら検証のために考案した新たなオキサゾリルアジン配位子を設計し、その鉄(II)およびニッケル(II)錯体を合成及び構造解析することで、その仮説を見事に実証した。最後に本研究をまとめて、非対称アジン化合物が示す今後の物質科学の展望について言及した。

この発表を受けて、以下の口述諮問を行った。

1. 生成した非対称アジン錯体からの脱メタル化によるアジン化合物の単離について
2. 金属イオンを鋳型に用いる合成法が高い選択性を生む理由について
3. アジン化合物形成とその錯形成反応のメカニズムについて
4. 非対称アジン化合物及びその金属錯体に対して予想される機能性の発現機構について

以上の質問に対して、Kennedy Mawunya Hayibor は適切に回答し、博士（理学）にふさわしいと判定した。