

| | |
|--------------|---|
| Title | 後周期遷移金属アセチリドを骨格とするらせんキラルな有機金属高分子の合成と特性に関する研究 |
| Author(s) | 原田, 有里 |
| Citation | 大阪大学, 2002, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/43589 |
| 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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。 |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

| | |
|------------|---|
| 氏名 | 原 田 有 里 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 第 16763 号 |
| 学位授与年月日 | 平成14年3月25日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 理学研究科化学専攻 |
| 学位論文名 | 後周期遷移金属アセチリドを骨格とするらせんキラルな有機金属高分子の合成と特性に関する研究 |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 高橋 成年 (副査) 教授 中筋 一弘 教授 笹井 宏明 |

論文内容の要旨

高分子化合物は、最も一般的な有機材料であるが、その物理的或いは化学的特性は分子レベルの構造即ち、構成元素、立体構造、分子量などにより大きく左右される。また、高分子化合物では分子の大きさ故に高次構造が現れ、その機能と密接な関係がある。その中でも高分子に特徴的な分子不斉となるらせん構造が注目されており、合成高分子でも高機能性材料の開発を目指して、らせん高分子の合成研究が盛んになってきた。

本研究ではトポロジカルな概念を採り入れたらせん高分子の分子設計を行い、分子構造を制御したらせん高分子錯体の創製を目指した。らせん構造がねじれ構造の繰り返しによって形成されることに着目し、ねじれ構造を持つ架橋ジンを設計し、それを $M(PR_3)_2$ ユニットで直線状に連結することによってらせんが一方方向に沿ったポリインポリマーの合成とその特性について検討した。

1) ねじれた構造を採るジーンユニットとして、光学活性なビナフトールから6,6'-ジエチルビナフチル誘導体を合成し、白金及びパラジウムジクロロ錯体と反応させることにより新規なポリインポリマーを合成した。このポリマーの分子量はビナフチルアセチレン上の2,2'位のアルコキシ基、金属種、金属上のホスフィン配位子の種類に依存しており、重量平均分子量で最大100,000のポリマーが得られた。また、低分子モデル錯体を順次合成し、その比旋光度、CDスペクトルをポリマーのデータと合わせて系統的に比較検討した。比旋光度では、分子量が大きくなるにつれて大きな負の値を示し、CDスペクトルでは重合度が増大するに従って金属アセチリドのMLCT吸収帯に由来するコットン効果が大きくなった。これらの結果から、ポリマーになると金属アセチリドが新たな不斉を生じる様に規則正しく配列した、即ちらせん構造を採っていることが明らかになった。

2) ねじれた構造の架橋アセチレンを金属錯体で連結することによるらせん高分子を合成する方法の一般性を調べるために、3,3'-ジエチルビナフチルを用いて光学活性ポリインポリマーを合成した。得られたポリマーはそのCDスペクトルから6,6'-ジエチルビナフチルポリマーと同様にらせん構造を採っていることが分かった。この時、2,2'位にシロキシ基をもったポリマーの方がアルコキシ基を持ったポリマーよりも分子量が大きくなったが、アセチレンに隣接する置換基がらせん構造に与える影響はあまり大きくないことが示唆された。

3) ルテニウムアセチリド錯体が可逆な酸化還元挙動を示すことに注目して、主鎖にルテニウムを導入したらせん状ポリインポリマーの合成を行った。このポリマーは $Ru(III)/Ru(II)$ の可逆な酸化還元挙動を示すが、ビナフチル部分で共役が途切れてしまうために金属間の電気的な相互作用は小さかった。ルテニウム種の酸化還元に伴うらせん

構造の変化を UV 及び CD スペクトルにより調べた結果、酸化状態ではポリマーはほとんどらせん構造を採らず、還元することによって再び元のらせん構造にもどることが分かった。

論文審査の結果の要旨

高分子の2次構造の制御に有機金属化合物の特徴を取り入れ、らせん構造有機金属高分子の分子設計を行い、ジエチニルピナフチル基を白金やパラジウム種と結合させた遷移金属ポリインポリマーを合成し、それらが溶液中でも安定ならせん状分子として存在していることを種々のスペクトル分析から証明した。また、らせん構造のルテニウムポリインポリマーを合成し、ルテニウムのレドックス特性を利用して、酸化・還元による可逆的なコンフォメーション制御が可能であることも示した。これらの研究成果は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。