

| | |
|--------------|---|
| Title | Development of Conjugated Complexes with Polyaniline Derivatives |
| Author(s) | 沈, 秀良 |
| Citation | 大阪大学, 2004, 博士論文 |
| Version Type | |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/45885 |
| 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 | 沈 秀 良 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(工学) |
| 学位記番号 | 第 18969 号 |
| 学位授与年月日 | 平成 16 年 7 月 8 日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科物質化学専攻 |
| 学位論文名 | Development of Conjugated Complexes with Polyaniline Derivatives (ポリアニリン誘導体からなる共役錯体の開発) |
| 論文審査委員 | (主査) 教授 平尾 俊一 (副査) 教授 大島 巧 教授 田川 精一 教授 甲斐 泰 教授 新原 皓一 教授 小松 満男 教授 町田 憲一 教授 桑畑 進 教授 今中 信人 |

論文内容の要旨

本論文では、金属ドーピングによるポリアニリンやオリゴマーのレドックス特性の機能化および π 共役鎖の不斉構造制御を目的としたものであり、光誘起電子移動の方向制御、異種多核錯体におけるマルチレドックスシステムの構築、不斉錯形成によるポリアニリンの π 共役鎖の構造制御に関するものであり、緒言、本論三章、および総括からなっている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその国内外の背景について述べ、本研究の概略についても併せて示した。

第一章では、フェニレンジアミン誘導体の両末端に配位可能なビピリジン部位を導入することで共役二核ルテニウム錯体(酸化型と還元型)をそれぞれ合成した。酸化型ルテニウム錯体と還元型ルテニウム錯体間では、酸化剤または還元剤により相互転換が可能であることを明らかにした。さらに、フェニレンジアミンスペーサーのレドックススイッチングにより光誘起電子移動の方向を制御できることを明らかにした。

第二章では、両末端にレドックス活性なフェロセン部位を導入したキノンジイミン配位子およびフェニレンジアミン配位子の合成に成功している。キノンジイミン配位子とフェニレンジアミン配位子間では、化学的手法で相互転換ができることを明らかにした。フェロセン部位を有するキノンジイミン配位子とパラジウム錯体の錯形成により異種多核共役錯体を合成した。キノンジイミンのレドックス特性と多核遷移金属(鉄とパラジウム)の酸化還元能を組み合わせることでマルチレドックスシステムの構築が可能になった。

第三章では、不斉パラジウム錯体との錯形成により、キノンジイミン誘導体配位子の不斉誘起に成功した。さらに、不斉錯形成によるポリアニリンへの不斉誘起も可能であることを明らかにした。カチオンパラジウム錯体を用いた場合にもキノンジイミン配位子からの不斉共役錯体の合成に成功し、不斉錯形成における一般性を見出している。

総括では、以上の研究結果をまとめて述べるとともに、 π 共役系分子鎖に遷移金属を導入した共役錯体でのマルチレドックスシステムの構築、不斉誘起に基づく立体構造制御に関する π 共役システムの特徴や機能について総合的に概論した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、金属ドーピングによるポリアニリンやオリゴマーのレドックス特性の機能化および π 共役鎖の不斉構造制御を目的としたものであり、光誘起電子移動の方向制御、異種多核錯体におけるマルチレドックスシステムの構築、不斉錯形成によるポリアニリンの π 共役鎖の構造制御に成功している。主な結果を要約すると以下の通りである。

①、フェニレンジアミン誘導体の両末端に配位可能なピピリジン部位を導入することで共役二核ルテニウム錯体（酸化型と還元型）の合成にそれぞれ成功している。酸化型ルテニウム錯体と還元型ルテニウム錯体間では、酸化剤または還元剤により相互転換が可能であることを明らかにした。②、フェニレンジアミンスペーサーのレドックス状態を変化させることにより、光誘起2電子移動の方向が制御できることを明らかにした。さらに、分光学的に光誘起電子移動は、分子間ではなく分子内で行っていることを示した。③、両末端にレドックス活性なフェロセン部位を導入したキノンジイミン配位子およびフェニレンジアミン配位子の合成に成功している。キノンジイミン配位子とフェニレンジアミン配位子間では、化学的な手法で相互転換ができることを明らかにした。④、フェロセン部位を有するキノンジイミン配位子とパラジウム錯体の錯形成により異種多核共役錯体を合成した。キノンジイミンのレドックス特性と多核遷移金属（鉄とパラジウム）の酸化還元能を組み合わせることによりマルチレドックスシステムの構築が可能になった。⑤、ポリアニリン誘導体と不斉パラジウム錯体との反応により、不斉錯形成によるポリアニリン誘導体への不斉導入が可能であることを明らかにした。⑥、ポリアニリンのモデル分子であるキノンジイミン配位子と不斉パラジウムとの錯形成により不斉共役錯体への誘導に成功している。不斉導入とともに、 π 共役鎖の構造制御も可能になった。⑦、カチオンパラジウム錯体を用いた場合にもキノンジイミン配位子からの不斉共役錯体の合成に成功し、不斉錯形成における一般性を見出している。

以上のように、本論文は、遷移金属との錯形成によるポリアニリンまたはオリゴマー誘導体のレドックス特性の機能化を目的として、キノンジイミンやフェニレンジアミンをスペーサーとして有する共役錯体や異種多核錯体を合成している。また、不斉遷移金属錯体との錯形成によるポリアニリンの不斉誘起に成功し、 π 共役鎖の構造制御にも可能にしたことは、 π 共役系高分子に関する研究に大きく貢献するものである。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。