

Title	Studies on Molecular Association and Aggregation of Clothespin-Shaped Binuclear Transition Metal Complexes
Author(s)	内藤, 順也
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/69272">https://hdl.handle.net/11094/69272</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 内 藤 順 也 )	
論文題名	Studies on Molecular Association and Aggregation of Clothespin-Shaped Binuclear Transition Metal Complexes (洗濯バサミ型遷移金属複核錯体の分子会合および分子集合に関する研究)
論文内容の要旨	
<p>本博士論文はキラルな洗濯バサミ型トランス-ビス(イミノアリロキシ)パラジウムおよび白金複核錯体の溶液および固体中における分子会合と分子集合特性についての研究成果をまとめたものである。</p> <p>分子会合および分子集合における非共有結合性相互作用の詳細な理解と精密な制御は、生体機能の模倣や機能性材料の開発を目指すうえで重要な研究課題である。分子の会合・集合に関する研究には剛直な大環状分子やコの字型分子が頻繁に用いられている一方、柔軟な分子を用いた研究例は限られている。そのような中で柔軟な構造の洗濯バサミ型錯体が特異な超音波応答性分子集合を示すことが報告されたが、その集合機構に関しては多くの未知領域が存在する。本錯体の集合機構の解明は柔軟な分子の会合・集合に伴う機能発現を目指す上で重要な指針となる。</p> <p>以上の背景のもと本申請者は異方的運動性と特異な超音波応答性分子集合能を有する柔軟な洗濯バサミ型錯体を用いることで、従来の剛直な構造の分子では成し得なかった会合・集合様式の制御に成功した。申請者は特に本錯体の配位平面、連結鎖、中心金属の三点の可変点に着目しこれらを調節することで、柔軟な分子の会合および集合機構の解明と、分子集合を鍵とした多様な機能発現を達成した。第一に、金属配位平面の<math>\pi</math>共役系を拡張することで、分子内<math>\pi</math>-スタッキングの変化とそれに伴う錯体の溶液中における開閉運動の制御および会合挙動の解明に成功した。第二に、<math>\pi</math>共役系の拡張と連結鎖の柔軟性の変更を組み合わせることにより、溶液中における分子のホモおよびヘテロキラル会合の切替に成功した。第三に、中心金属に白金またはパラジウムを有する錯体の混合系を用いることで、本錯体の強いヘテロキラル集合特性を利用した白金とパラジウムの異種金属交互配列に成功した。これを応用することで、分子集合系での超分子キラリティの発現、分子集合における感音性の制御、分子集合を用いた異種化学種間での光学純度変換をそれぞれ達成した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 内 藤 順 也 )			
	(職)		氏 名
論文審査担当者	主 査	教 授	直 田 健
	副 査	教 授	真 島 和志
	副 査	教 授	新 谷 亮
	副 査	准教授	小 宮 成義 (東京慈恵会医科大学 医学部医学科)

## 論文審査の結果の要旨

生体機能の模倣や機能性材料の開発を指向した分子会合および分子集合に関する研究には剛直な大環状分子やコ字型分子が広く用いられてきたという背景のもと、本博士論文における内藤君の研究は、分子会合および分子集合のモチーフとして特異な超音波刺激応答性を有する柔軟な構造の洗濯バサミ型錯体に注目することで、従来型の剛直分子では成し得なかった会合・集合様式の制御とそれに付随した種々の機能発現を達成した点に新規性と独創性がある。内藤君は特に本錯体の配位平面、連結鎖、中心金属の三点に着目しこれらを調節することで、これまで未解明の点が多かった洗濯バサミ型錯体の会合および集合機構について新たな知見を獲得し、それを応用することで分子集合を鍵とした種々の機能発現を達成している。具体的には、金属配位平面の $\pi$ 共役系をベンゼン環からナフタレン環に拡張した錯体を用いて溶液中における開閉運動および会合挙動に係る熱力学パラメータを詳細に調査しており、洗濯バサミ型錯体の溶液中における動力学的解明に貢献している。また、 $\pi$ 共役系の拡張と連結鎖の柔軟性の変更を組み合わせることにより、洗濯バサミ型錯体の溶液中におけるホモおよびヘテロキラル会合の切替と、その原理の定性的な説明に成功している。さらに、中心金属に白金またはパラジウムを有する洗濯バサミ型錯体の混合系を用いることで、分子集合による超分子キラリティの発現、分子集合における感音性の制御、分子集合を用いた異種化学種間での光学純度変換といった、従来型の剛直分子では困難であった種々の機能発現を達成している。

上述したように本博士論文は、柔軟な構造の洗濯バサミ型錯体を用いることで剛直な分子では成し得なかった分子会合・集合挙動の制御とその応用により達成された種々の機能発現について記述されており、柔軟な分子の会合および集合の制御に基づく機能発現を目指す上での新たな可能性を提示するものであり、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。