OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Molecular Mobility and Photophysical Properties of Planar Chiral trans-Bis[(β-iminomethyl)aryloxy] d8 Transition Metal Complexes
Author(s)	池下, 雅広
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/82301
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　池下　雅広　）	
論文題名	Studies on Molecular Mobility and Photophysical Properties of Planar Chiral *trans*-Bis[(β-iminomethyl)aryloxy] d^8 Transition Metal Complexes （面不斉トランス-ビス[(β-イミノメチル)アリーロキシ]d^8遷移金属錯体の分子運動性と光学特性に関する研究）

論文内容の要旨

本博士論文は面不斉トランス-ビス[(β-イミノメチル)アリーロキシ] d^8遷移金属錯体の分子運動性と光学特性についての研究成果をまとめたものである。分子の運動性と機能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。分子の柔軟性は可逆的に制御可能な機能性発現のための重要な要因の一つであり、これまでに種々の外部刺激や外部環境に応答する柔軟性分子の開発が注目されてきた。本申請者は、柔軟な配位プラットフォームを有するトランス-ビス[(β-イミノメチル)アリーロキシ] d^8遷移金属錯体に対して、(1) 面不斉を誘発する3次元的分子設計 (2) 分子内・分子間相互作用制御の2点に着目し、それらがもたらす特異な分子運動性および光学特性変化を詳細に調査した。その結果、分子構造の柔軟性および外部環境に応答して動的回転挙動が制御可能な錯体の開発を達成し、さらに3次元構造および分子内・分子間相互作用変化に基づいて錯体の燐光特性、円二色性 (CD)、円偏光発光特性 (CPL)など種々の光学特性を制御することに成功した。

第一章では、遷移金属錯体の運動性および光学特性に関する研究とキラル分子の円偏光発光特性についての概要を述べた。さらに高機能材料を創成する上で、柔軟な配位構造を有する金属錯体の運動性および光学特性に関する研究の重要性と、それらに関する本研究の展開について概観した。第二章では、金属配位平面上空を炭素鎖で架橋した渡環型面不斉パラジウム錯体の溶液中におけるキラリティー反転を伴う動的回転挙動について記載した。キラルカラムを用いたHPLC分析による種々の条件検討の結果、架橋メチレン鎖の剛直性および反応溶媒の配位性によって、これら錯体の動的回転挙動が制御可能であることが明らかとなった。第三章では、水車型二核パラジウム錯体の溶液中におけるエナンチオ選択的回転挙動について記載した。光学活性な酒石酸をキラル酸触媒として用いることで、メソ化合物である*syn*-体から、光学活性な*anti*-体への不斉回転異性化が最大63 %*ee*の選択性で行えることが明らかとなった。第四章では、軸不斉を有する1,1'-ビナフチル骨格を配位子とした渡環型面不斉白金錯体のキラル光学特性制御について記述した。各種NMR測定および単結晶X線構造解析によって本錯体の特異な3次元構造を同定し、さらに架橋アルキル鎖長変化に伴って錯体のキラル光学特性が制御可能なことを見出した。また、DFT計算による解析の結果、架橋アルキル鎖によって誘発された金属配位平面のねじれがキラル光学特性変化の鍵となっていることを明らかにした。第五章では、より単純な分子構造を有する渡環型面不斉類縁錯体のキラル光学特性制御について記述した。単結晶X線構造解析およびDFT計算による詳細な解析の結果、白金平面四配位構造の架橋アルキル鎖による歪み誘起がキラル光学特性変化を引き起こしていることを明らかにした。第六章では、配位子にハロゲン置換基を導入した洗濯バサミ型面不斉白金錯体の固体状態における燐光特性制御について記載した。本錯体は再結晶条件によって単一分子で結晶多形を示し、発光性および弱発光性の結晶を作り分けることに成功した。単結晶X線構造解析によって発光特性変化の考察を行った結果、分子間ハロゲン相互作用による分子の固定化が発光効率変化の鍵となっていることが判明した。第七章では、洗濯バサミ型類縁錯体の超音波刺激による円偏光発光制御について記載した。本錯体は溶液状態では無発光であるのに対し、超音波照射後のゲル状態では超分子集合に基づく円偏光発光が観測され、円偏光発光の超音波刺激によるoff-onスイッチングを達成した。さらに配位子への置換基導入によってゲル状態での発光色チューニングにも成功した。

様式７

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　　名　（　池下　雅広　）		
	（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	久木　一朗
副査	准教授	小宮　成義（東京慈恵会医科大学）

論文審査の結果の要旨

分子の運動性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。本博士論文における池下君の研究は、柔軟な配位プラットフォームを有するトランス-ビス[(β-イミノメチル)アリーロキシ] d^8遷移金属錯体に注目し、従来型の剛直な骨格を有する分子では成し得なかった分子運動性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。池下君は特に本錯体に対して、面不斉を誘発する3次元的分子設計および凝集状態における分子内・分子間相互作用の調節によって、特異な分子運動性の発現やそれに基づく光学特性制御を達成している。具体的には、渡環型および水車型の3次元構造を有するパラジウム錯体の溶液中における動的回転挙動の調査を行い、分子構造の柔軟性および外部環境に依存して回転速度が制御可能な分子ローターの開発に成功している。特に水車型錯体においてはキラルな酸を添加物として用いることによって高い選択性で不斉回転異性化を誘起可能なことも見出している。また、渡環型構造を有する白金錯体においては、ポリメチレン架橋鎖による構造束縛によって金属配位平面の折れ曲がりやねじれなどの歪みを誘起し、分子構造変化に基づく円偏光発光特性をはじめとしたキラル光学特性の制御も達成している。さらに、3次元的な洗濯バサミ型構造を有する白金錯体を用い、結晶やゲルなどの凝集状態における分子内・分子間相互作用を制御することによって、錯体の燐光特性の制御や外部刺激に応答して円偏光発光特性を発現する材料の開発にも成功している。

上述したように本博士論文研究成果は、柔軟な分子の運動性制御に基づく機能性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。