

主 論 文 要 旨

2011年 3月 31日

論文題名

非環状型オリゴピロール配位子を基盤とした 多核金属錯体の創製

ふりがな はしもと たかし
学位申請者 橋本 宗

主論文要旨

超分子組織体を形成するビルディングブロックに π 共役系色素分子を用いることで、電子的・光学的特性を付与させた新規集合体を構築することが可能となる。たとえば、ポルフィリンの半分の骨格を有するジピリン（ジピロメテン）は、平面非環状型-1価2座配位子として知られているが、種々の金属イオンとの錯形成において、電荷を補償して中性の錯体を与える。これまで、ジピリンを基盤としたさまざまな錯体が報告されているが、組織体形成への応用展開という点では端緒についたばかりであった。また、ジピリンが2つ直接結合で連結されたビジピリン骨格は、たとえば2価亜鉛とは[2+2]型2重らせん錯体を選択的に構築するなど、中心金属イオンによって特徴的な構造をとることが報告されているが、基礎的な研究に留まっていた。そこで、これら配位子を基盤とした錯体に焦点を当て、さらなる機能発現を目指して種々の置換基導入ならびに多核錯体への展開を検討した。

申請者は博士課程において、2個のジピリンユニットを適切な架橋ユニットで連結し、それらの錯形成条件に依存した単分散型および発散型金属錯体の作り分けに成功した。選択的に得られた[2+2]型ナノリング構造については、内部に空孔を有していることを各種分光法および単結晶X線構造解析より明らかにした。さらに、錯形成ユニットが回転運動することをNMRから見だし、その速度定数の決定を行った。

また、このナノリング構造を出発原料として、酸化的カップリング反応を利用することで環状ビジピリン2量体を合成した。この配位子は2価亜鉛イオンと[2+4]型2重らせん錯体の構築に成功した。このとき、2重らせん構造は安定化し、これまで困難であった温度に依存した2重らせん構造の伸縮に由来した電子物性およびCD強度の変調を明らかにした。さらに、蛍光寿命測定において、バネ状構造の固定化にともなう長寿命化を観測した。