

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第 8 条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	橋本 宗 (はしもと たかし)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 736 号
○授与年月日	2011 年 3 月 31 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	Fabrication of Multinuclear Metal Complexes Based on Acyclic Oligopyrrole Ligands (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)
○審査委員	(主査) 民秋 均 (立命館大学薬学部教授) 前田 大光 (立命館大学薬学部准教授) 溝口 正 (立命館大学生命科学部准教授)

<論文の内容の要旨>

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。本研究の開始時には、ジピリンを基盤としたさまざまな錯体が報告されていたが、組織体形成への応用展開という点ではまだ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、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たが、基礎的な研究に留まっていた。そこで橋本氏は、ジピリン型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。

橋本宗氏はジピリン型配位子の多量体に着目し、その金属錯化挙動ならびに錯体構造に関して詳細に追跡した。メソ位で架橋したジピリン 2 量体を基盤として、単分散型および発散型錯体の選択的合成に成功し、単分散型においては環状錯体における立体化学や動的挙動について検討した。また、環状錯体を出発原料としたビジピリン 2 量体の合成にも成功し、その錯形成挙動についても検討し、亜鉛錯体においては 2 重らせん構造を形成し、伸び縮みに由来した物性変調を与えることを明らかにした。

<論文審査の結果の要旨>

本研究を通して、ジピリン型配位子多量体を基盤とした単分散型環状錯体および発散型錯体の選択的合成が可能であることを実証した。選択的に得られた[2+2]型環状錯体については、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 から見出し、その速度定数の決定を行った。また、この環状錯体を出発原料として、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することを明らかにした。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吸収および CD 強度の変調も明らかにした。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。

以上のことをふまえ、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) 適切な架橋ユニットおよび条件検討により、単分散型環状錯体および発散型金属錯体の選択的合成法を確立したことは、評価に値する。
- (2) 環状錯体における立体不斉に着目し、各種分光法を利用して動的変化の追跡を可能にした。また、その誘導体を基盤とした骨格改変に着目し、環状配位子 2 量体の創製を実現したことは、評価に値する。
- (3) 2 重らせん型錯体の安定性に関して詳細を検討し、それらを安定化する骨格構造を実現したことは、評価に値する。
- (4) これまで困難であった、単分散な 2 重らせん骨格の温度に依存した変化を、各種分光法を用いて追跡し、その動的挙動を明らかにしたことは、特筆される。

本論文の審査に関して、2011 年 4 月 30 日 (土) 13 時 00 分~14 時 00 分イーストウイング 6 階生命科学部・薬学部演習室 1 において公聴会を開催し、学位申請者橋本氏による論文要旨の説明の後、審査委員によって申請者に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より質疑がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果をふまえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、本論文提出者と本学大学院理工学研究科総合理工学専攻博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

本論文提出者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、本論文提出者が十分な学識を有し、課程博士学位に相応しい学力を有していると確認した。また、本論文提出者は理学的な面においても学術的な面においても

国際的に評価される研究を行っており、国際学術誌において4編の論文が掲載されている。

以上の諸点を総合し、本論文提出者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断する。