

論文題目	<p style="text-align: center;">Development of rotaxane-type insulations for improving physical properties of <math>\pi</math>-conjugated metallowires (<math>\pi</math>共役メタロワイヤの物性向上を指向したロタキサン型被覆構造構築手法の開拓)</p>
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本学位論文は、被覆型分子ワイヤの合成および機能に関する研究結果を纏めたものであり、序論を含む6つの章からなっている。</p> <p>序論では、<math>\pi</math>共役金属錯体の電子・光学材料としての有望性を述べたのちに、その現状を整理した。その中で、固体物性制御の困難さと化学的不安定性とを克服する上での「被覆」戦略に焦点を当て、その有効性について述べた。重要となるのが被覆構造の種類および構築手法であり、環状被覆の有する利点およびその発展の歴史の詳細を記した。その上で、未だ被覆構造内に導入可能な金属錯体・配位子構造が合成的制約により著しく限られていることを示した。これらの現状を考察したうえで、本学位論文において如何にそれらの問題の解決に取り組むかを提示した。</p> <p>第1章では、鉄(II)ビス(ターピリジン)錯体構造によって伸長した被覆型<math>\pi</math>共役メタロポリマーの合成に成功した。この際、完全メチル化<math>\alpha</math>シクロデキストリンを環状分子として用いた[1]ロタキサン構造を鍵骨格としている。本ポリマーの構築においては、親水性溶媒中で発生させた[1]ロタキサン構造に対して、親水性溶媒中への溶解性が低いターピリジン部位をいかに導入するかが重要である。そこで、あらかじめ主鎖の伸長によって<math>\pi</math>共役鎖の被覆構造を固定化したのちに、有機溶媒中でその両端にターピリジン部位を導入することで被覆型架橋モノマーを合成した。この架橋モノマーと鉄(II)イオンとの配位重合によって形成されたメタロポリマーは、化学的な酸化還元刺激に応じて主鎖結合の切断・形成の切り替えが可能であることが明らかとなった。</p> <p>第2章では、より被覆率の高い被覆型<math>\pi</math>共役メタロポリマーの合成を行った。第1章で問題となったのは、目的となる配位子部位であるターピリジン骨格の親水性溶媒に対する溶解性の低さである。そこで本章では、あらかじめ目的の配位子部位を金属イオンに配位させた親水性カチオン性錯体を反応に用い、反応後に配位金属を除去するという戦略をとった。結果、第1章で得られたものよりも高い被覆率を有する架橋モノマーを得ることに成功した。この被覆率の改善によって、鉄(II)イオンとの配位重合によって形成されたメタロポリマーの分子内電荷移動度は、第1章のものよりも明確に高い値を示した。また、コバルト(II)・ニッケル(II)・ルテニウム(II)についても同様の被覆型<math>\pi</math>共役メタロポリマーを得ることに成功している。</p> <p>第3章では、<math>\pi</math>共役鎖中にビピリジン配位部位を有する被覆型配位子ポリマーの合成を行った。本章では、ビピリジン配位子部位をより小さな構造に分割することで溶解性を向上させ、ロタキサン構造を固定化したのちに、カップリング反応により結合させるという手法を用いた。この手法は形式的にはホモカップリング型の重合であり、構造的な一義性の高いポリマーを得ることが可能である。この戦略を用いて得られた被覆型配位子ポリマーは、様々な典型金属元素に対して配位性を示し、配位金属種に応じた発光色</p>	

の変化を示した。より価数の高い金属種において、発光波長のより大きな変化幅が観測されており、この違いは LUMO 準位の低下幅の違いに起因することが量子化学計算の結果から示唆されている。さらにこれらのポリマーは、非被覆型の参照分子とは異なり、固体中でも高い発光量子効率と溶液中と同等の発光色を示した。さらに、固体状態でも金属イオンに対する応答性を保持していることが明らかとなり、固体ポリマーの成型後の発光色変化という新たな機能性が見出された。

第 4 章では、環状被覆を用いた不安定金属錯体の安定化に取り組んだ。ビス（ジチオベンゾエート）型遷移金属錯体は、配位子・金属の双方が関与した興味深い電気化学的挙動を示すにも関わらず、その化学的不安定性から、詳細な研究が進んでこなかった。この性質は本章で意図する被覆構造の構築においても制限となり、自己包接を行うための親水性溶媒条件下で目的錯体を形成することが困難であるという問題に直面する。これを解決するために、完全メチル化  $\alpha$  シクロデキストリンの「フリッピング」と呼ばれる現象を利用して、有機溶媒中での被覆型配位子の速度論的単離に成功した。この被覆型配位子を用いることで、目的の被覆型ニッケル(II)ビス（ジチオベンゾエート）型錯体の合成を達成した。得られた被覆型錯体は、非被覆型の参照分子と比較して明瞭に高い化学的安定性を示し、さらにその可逆的な還元挙動をサイクリックボルタンメトリー上で観測することにもはじめて成功した。

第 5 章では、第 4 章で開発したジチオベンゾエート型配位子を利用して、バルク金属表面への被覆型分子の接合を試みた。 $\pi$  共役分子を集積して電子デバイスを構築する方法論の開発は、今日における分子エレクトロニクス分野の重要な課題の一つである。電極となるバルク金属に  $\pi$  共役分子を集積させるにあたっては、 $\pi$  共役分子間の凝集を抑制しつつ、 $\pi$  共役分子を直立かつ高密度に集積させる必要がある。そこで第 5 章では、ジチオベンゾエート型配位子を接合部位として有する被覆型アンカー分子を設計し、金属電極への接合を試みた。その結果、適切に被覆率を制御することで、被覆型アンカー分子が金属電極に接合することを電気化学的に観測した。この被覆型アンカー分子は非被覆型のリファレンス分子と比較して優位に高い表面修飾率を示し、また、サイクリックボルタンメトリーの繰り返し掃引に対してもより高い耐性を示した。これは、被覆によって、分子間あるいは分子-電極表面における弱い物理吸着を抑制した結果と考えられ、 $\pi$  共役分子-バルク金属接合における被覆構造の優位性が明らかとなった。