

審査の結果の要旨

氏名 秋山みどり

学位論文研究において、「8族金属を有する [7] ヘリセンメタロセンの合成と性質」を題材として研究を行った。

第1章では、当該分野を概観し本研究の目的を述べた。まず、シクロペンタジエニル錯体の歴史および用途、不斉シクロペンタジエニル錯体の利用、金属錯体の発光挙動について述べた。次に、ヘリセンおよびその類縁体について合成例とその物性調査・動的挙動に関する知見をまとめた。ヘリセンおよび他の曲面 π 共役化合物を配位子とする金属錯体に関しても報告例を概観した。これらの先行研究を踏まえ、学位論文研究を行う動機および位置づけについて述べた。

第2章では、[7] ヘリセンメタロセンの合成および結晶構造について検討を行った。骨格の中央にシクロペンタジエニルアニオン部位を有する [7] ヘリセンを配位子として、3種類のルテニウム錯体および1種類の鉄錯体を合成した。これらの錯体は光学活性体として単離することができた。X線結晶構造解析によって [7] ヘリセン配位子の結合長、らせん構造のねじれの大きさ、金属配位子間距離等の構造に関する議論を行った。

第3章では、錯体に用いた [7] ヘリセン配位子のらせん構造の異性化挙動について検討を行った。溶液中での加熱により異性化が起こることを発見し、実験的手法により異性化に伴う熱力学的パラメータを見積もった。これらの値を、同様の骨格を持つ既知化合物のラセミ化に関するパラメータと比較することにより、金属の配位による異性化挙動の変化について考察を行った。また、異性化挙動のメカニズムについても、実験的な知見を得た。

第4章では、[7] ヘリセンルテニウム錯体の電氣的、光学的性質に関して、実験および理論計算の両面から検討を行った。サイクリックボルタンメトリーによって各錯体の酸化電位を求め、これらがDFT計算によって求めたHOMOの準位と矛盾しないことを示した。また、既報のルテノセン誘導體と比較することによって、 π 共役系の広がりや酸化電位の相関について考察を行った。

吸光スペクトルおよび円二色性スペクトルの測定より、錯形成前の配位子に見られない、金属のd軌道に由来するピークを確認した。TD-DFT計算によってこれらのピークにあたる電子遷移の帰属を行い、各錯体について特徴的な電子遷移が起こることを明らかにした。

第5章では、[7]ヘリセンルテニウム二核錯体が溶液中および固体状態において特異的な発光を示すことを発見した。この発光について発光寿命測定を行い、りん光発光であることを明らかにした。これは、ルテノセン骨格を有する分子が強いらん光発光を示した初めての例であった。発光メカニズムについて、TD-DFT計算を用いて考察を行った。

第6章では、本研究における実験操作について詳細に述べた。

第7章では、本研究の総括を述べ、これを踏まえてこの研究の更なる発展の可能性を提唱した。本研究で開発した[7]ヘリセンの用途として、立体選択的触媒や分子モーターを挙げ、詳細なデザインを提唱した。また、第5章で述べた発光錯体について第二世代のデザイン、および発光メカニズムについて実験的に検証するための手法について提唱した。

以上の成果は、らせん構造をとる不斉シクロペンタジエニル配位子を新しく開発して光学活性な金属錯体を合成した点、および、ヘリセン配位子および複数の配位金属により電子状態を制御することによってりん光発光性のメタロセン類縁体を合成した点において、当該分野における重要な知見である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。