

# 論文審査の結果の要旨

氏名 二瓶雅之

本論文は5章（序章、本論3章、及び結論）からなり、序章においては、研究の背景および本論文の研究目的、第1章はアゾ共役メタラジチオレン系の合成、第2章は dppe-M 錯体の構造と物性、第3章は他の錯体の物性、結論では、研究成果のまとめと展望について述べられている。以下それぞれの章の概要を述べる。

序章では、本論文の研究の基盤となるこれまでの研究の概説として、アゾベンゼン類の光、熱による可逆な trans-cis 異性化挙動と置換基効果、遷移金属ジチオレン錯体の物性、反応性についてまとめ、アゾ共役メタラジチオレン系でのメタラジチオレンとアゾ基との  $\pi$  共役系を通じた強い電子的相互作用による新たな物性の発現の可能性を述べている。この観点から本研究の目的として、アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法を確立すること、得られた新規錯体群の物性について系統的に解析することを挙げている。

第1章では、本研究において確立した、アゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法について論じている。この合成法の特徴として、酸化に対して不安定なジチオレート部位をチオ炭酸基で保護した新規ニトロソ化合物を出発物質とし、任意のアニリン誘導体との縮合反応により多様なメタラジチオレン配位子前駆体の合成が可能であることが示されている。配位子前駆体として、アゾベンゼンのパラ位に各種置換基を導入した化合物、及び二つのジチオレート部位をもつ二核錯体の配位子前駆体となる化合物をそれぞれ合成し、さらに、それらの配位子から dppe-M (M = Ni, Pd, Pt) 錯体、CpCo 錯体、dppe-Ni 二核錯体及び単核錯体、アゾベンゼン部位を二つ有するニッケル錯体の新規合成に成功している。

第2章では、Ni, Pd, Pt を中心金属とする dppe-M 錯体の構造と物性について、詳細に検討している。それぞれの錯体の X 線結晶構造解析から得た分子構造について議論し、特に Pt 錯体においてアゾ基の二重結合長が通常の有機アゾベンゼン化合物と比較して非常に長く二重結合性が弱められていること、アゾベンゼン部位が大きくひずんで平面性が失われていることを示し、これらのアゾベンゼン部位構造の特異性はアゾ部位とメタラジチオレン部位との強い電子的相互作用によるものと考察している。

アゾ共役メタラジチオレン系の物性としては、酸添加により他に観測例のなかったアゾ基への可逆なプロトネーション挙動を見出し、分光学、電気化学測定によりこのプロトン応答の検討を行っている。その結果、この可逆なプロトン応答はアゾ基とメタラジチオレン環との強い電子的相互作用による共鳴安定化によりアゾ基の塩基性が増したことによると考察している。

dppe-M 錯体はそれぞれ、光照射による可逆な *trans-cis* 異性化反応、及び熱的な *cis-to-trans* 異性化挙動を示すことを示し、またこの熱的な *cis-to-trans* 異性化反応の速度は置換基の種類に強く依存し、有機アゾベンゼン化合物の異性化に関する置換基定数により説明付けられることを示している。

Ni、Pd、Pt 錯体のシス体は、通常の有機アゾベンゼン化合物には見られないプロトンを触媒とした新規 *cis-to-trans* 異性化経路を有していることを見出し、この異性化反応の反応速度は中心金属の違いに強く依存することを示している。さらにこの異性化反応の反応速度定数はメタラジチオレン錯体部位の酸化還元電位と指数関数的に比例することを明らかにしている。

第3章では、上記以外のアゾ共役メタラジチオレン系について、種々の構造、電子状態が物性、特に光異性化、プロトン応答に与える影響について詳細に検討している。Co 錯体、Ni 二核錯体、アゾベンゼン部位を二つ有する Ni 錯体においては光異性化はそれぞれの錯体の構造に強く依存するが、すべての錯体においてプロトンに対しては可逆な応答を示すことを見出している。

結論では、本研究で確立したアゾ共役メタラジチオレン系の汎用性の高い合成法および光・プロトン応答性についてまとめ、これらの分子の更なる研究展開について言及している。

以上、本論文は、論文提出者が創製したアゾ共役メタラジチレン系の構造および外部刺激応答性について様々な手法で解析することにより興味深い挙動を見だし、錯体化学、機能性分子の開発研究におおきなインパクトを与えたオリジナルな研究として評価できる。なお、本論文第1-3章は西原 寛、栗原正人、水谷 淳との共同研究であり、一部は既に学術雑誌として出版されたものであるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。