

論文審査の結果の要旨

氏名 村田昌樹

本論文は6章（序章、本論4章、及び結論）からなり、序章では研究の背景と目的、第1章では、共役ドナー(D)-アクセプター(A)分子の合成、構造および物性、第2、3章では、D/A=1:1分子系とD/A=2:1分子系のプロトネーション挙動及びプロトン付加体の固体物性、第4章では、D/A=1:2分子のプロトネーション挙動、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

第1章では、DA接合系、フェロセンおよびキノンについて解説し、本研究の主旨である外部刺激により分子内電子移動が誘起されるプロセスについて述べられている。エネルギーレベルが離れた状態でDとAを π 共役鎖で連結して同一分子内に組み込み、外部刺激によって両者のエネルギーレベルを近接することができれば、D-A間での分子内電子移動が誘起され得ると考えられる。本論文では、フェロセンとアントラキノンとプロトンの組合せでその現象を確認し、生成物の物性を解明することを目的としている。

第2章では、フェロセンとアントラキノンを種々の置換位置、置換数でエチニル基を用いて接合した新規D-A共役分子の合成、結晶構造解析、並びに分光・レドックス特性が述べられている。

第3章では1-FcAqと2-FcAqのプロトネーション挙動、並びにプロトン付加体の固体状態について述べられている。非プロトン性溶媒中におけるトリフルオロメタンスルホン酸の添加によって分子内電子移動反応が起こり、1-FcAqでは鉄2価構造変換型錯体 ($[\text{FvAqH}]^+$)、2-FcAqでは鉄3価スピン分離型錯体 ($[\text{Fc}^+\text{AqH}]^+$) と異なる原子価互変異性体で安定化することをNMR、EPR、ESI-mass、電気化学測定などから明らかにしている。また、1-FcAqについては、他のブロンステッド酸およびルイス酸の添加によっても同様の分子内電子移動反応が誘起されその発光挙動に差異が生じること、また、塩基 (Et_3N , $t\text{-BuOK}$) の段階添加により可逆性があることも明らかにしている。さらに1-FcAqのプロトン付加型錯体は、固体状態において、2つの原子価互変異性体間 ($[\text{1-FvAqH}]^+ \leftrightarrow [\text{1-Fc}^+\text{AqH}]^+$) の存在比が温度によって完全に逆転し、熱的に構造・磁性が変換できることを明らかにしている。

第4章では、1,8-Fc₂Aqと1,8-Fc₂Aqについて述べられている。1,8-Fc₂Aqでは1H⁺付加のみ起こし、1-FcAqとほぼ同一の溶液、固体挙動を示すことを明らかにしている。それに対し、1,5-Fc₂Aqは、2段階のプロトン付加を起こし、さら

に 2H^+ 付加型錯体は 3 種の原子価互変異性体 ($[\text{1,5-FcFvAqH}_2]^{2+}$ 、 $[\text{1,5-FcFcAqH}_2]^{2+}$ 、 $[\text{1,5-FvFvAqH}_2]^{2+}$) のうち、溶液中ではスピン分離型錯体、 $[\text{1,5-FcFvAqH}_2]^{2+}$ となることを EPR、電気化学測定より明らかにしている。また、 2H^+ 付加体の固体状態について ^{57}Fe メスバウアー分光、EPR、SQUID 測定より、各温度における原子価互変異性体の存在比を定量的に見積もり、室温ではほぼ $[\text{1,5-FcFcAqH}_2]^{2+}$ として存在するが、低温では $[\text{1,5-FvFvAqH}_2]^{2+}$ が混在することを明らかにしている。

第 5 章では、 $1,1'$ -FcAq₂ について述べられている。その溶液挙動は、 1H^+ 付加によって 1-FcAq と同様に構造変換型錯体となるが、 2H^+ 付加では分子内電子移動反応は誘起されないことを明らかにしている。

第 6 章では、得られた成果として、共役 D-A 間でのプロトン駆動分子内電子移動による可逆かつ完全な構造・電子・磁気・光学特性などの物性変換、および固体状態での H^+ 付加型錯体における原子価互変異性間の転移を見出したことを述べ、これらの分子系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ドナーアクセプター共役接合分子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 2-5 章は西原 寛、栗原正人、久保謙哉、山田真実、藤田貴子、小島広平、小林義男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。