

# 論文審査の結果の要旨

氏名 豊 智 奈

本論文では、アゾベンゼン共役テルピリジンを配位子とした単核及び複核錯体の合成、及び光・電気化学的物性について述べられている。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章はルテニウム (Ru) 及びロジウム (Rh) 錯体、第2章はコバルト (Co) 及び鉄 (Fe) 錯体、第3章は白金 (Pt) 錯体、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、アゾベンゼン類およびテルピリジン錯体の特徴をまとめ、本研究の目的として、アゾベンゼン共役テルピリジンの複合物性を明らかにすることを挙げている。

第1章では、アゾベンゼン共役 Ru 錯体の溶液にアゾ基の $\pi$ - $\pi^*$ 遷移に相当する紫外光を照射したときのトランス $\rightarrow$ シス光異性化に対応する UV-vis 吸収スペクトル変化が、有機アゾベンゼン類と比較すると小さく、シス体の生成は20%程度にとどまることを示し、この理由として過渡吸収スペクトル測定結果などから、アゾベンゼンから Ru(tpy)<sub>2</sub> 部位の MLCT へのエネルギー移動が起こるためと考察している。一方、アゾベンゼン共役 Rh 単核及び複核錯体の溶液への紫外光照射時のスペクトル変化はトランス $\rightarrow$ シス異性化挙動を示すことを見出している。トランス $\rightarrow$ シス光異性化の反応量子収率は溶媒と対イオンに強く依存し、溶媒と対イオンによる強い影響を受け、溶媒の極性・粘性が高いほど量子収率が小さくなる傾向があること、対イオンが BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>の場合、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>よりも著しく量子収率が增大すること、単核錯体は複核錯体よりトランス $\rightarrow$ シス光異性化が起こりにくいことを見出し、その理由を考察している。またシス $\rightarrow$ トランス異性化は可視光照射では起こらず、加熱によっても非常に遅く、シス体が長寿命で存在することを示している。

第2章では、可逆な酸化還元挙動を示す Co を検討している。アゾベンゼン共役 Co<sub>2</sub> 価錯体の溶液においては、紫外光照射によりトランス $\rightarrow$ シス光異性化が起こり、シス $\rightarrow$ トランス異性化は可視光照射、暗所加熱のいずれによっても60%程度見られている。Co<sub>3</sub> 価錯体においては1,2-ジクロロエタン中においてのみ、2 価錯体よりも低収率のトランス $\rightarrow$ シス光異性化が観測されている。この結果より、Co 錯体においては価数を変化させることでトランス $\rightarrow$ シス異性化挙動を制御できることを示している。なお、Co<sub>3</sub> 価と等電子である Fe<sub>2</sub> 価の錯体ではトラ

ンス→シス光異性化は15%程度に抑制されることも述べている。

第3章では、白金-テルピリジン錯体が、配位子の $\pi$ - $\pi$ 相互作用や MLCT など由来した様々な発光挙動を示すことを踏まえて、アゾベンゼン共役 Pt 錯体の合成と物性について記述している。同錯体は紫外光照射により種々の溶媒中で顕著なトランス→シス光異性化を起こし、シス→トランス異性化は、いずれの溶媒中でも可視光照射及び暗所加熱により起こり、60%程度のトランス体の回復が見られることを示している。そして、アゾベンゼン共役錯体における発光は、シス体の存在比率が高まるにつれて強度が著しく増大することを見出し、この理由として、 $\pi$ 共役効果の大きいトランス体ではアゾ基の孤立電子対から電子が流れ込み発光が抑制されるが、シス体では分子のねじれにより $\pi$ 共役効果が抑制され、白金-テルピリジン錯体部位特有の発光挙動が観測されたと考察している。この系は、光の入力による構造変化で光出力を制御できる点で、興味深い成果である。

結論では、上記結果を踏まえて、アゾベンゼン共役テルピリジンを配位子とした遷移金属錯体における異性化挙動は、中心金属の種類や溶媒、対イオンに強く依存すること、特に可逆な異性化挙動が起こる Co 及び Pt 錯体ではアゾベンゼンの異性化と錯体部位の性質の連動により、有機アゾベンゼン類には見られない多機能なスイッチングを示す分子としての応用が期待できることを展望している。

以上、本論文は、論文提出者が創製したアゾベンゼン共役テルピリジンを配位子とした遷移金属錯体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、久保謙哉、水谷 淳、森 一郎、玉井尚登、松村和夫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。