

# 論文審査の結果の要旨

氏名 吉川 浩史

本論文は5章からなり、第1章「序」では、これまでのシアン化カドミウム系ホスト包接体に関する研究の概観、現時点における問題点および本論文の研究目的、第2章「包接体の合成と構造」では、合成実験とそれにより得られた包接体の結晶構造、第3章「包接体の光応答性」では、第2章で得られた包接体のうち光応答性を示すものの性質と光応答の機構に関する実験とその考察、第4章「有色包接体の性質」では、第2章で得られた包接体のうち色を持つものの性質と色の起源に関する実験および理論計算とその考察、第5章「まとめ」では論文の総括と今後の展望について述べられている。

本論文の研究対象となっているシアン化カドミウム系ホスト包接体は、今までに構造に関する膨大な研究はあるものの、それを利用した物性発現に関する研究は皆無であった。そこで、筆者は本論文において、シアン化カドミウム系ホストに、強いアクセプター性を持つビオロゲンとドナー性を示す芳香族分子のふたつを同時にゲストとして取り込ませた包接体を構築し、そこに起こるであろうホスト-ゲストあるいはゲスト-ゲスト間相互作用を利用した物性の発現とその機構の解明を研究目的として設定した。合成実験の結果、48種類の新しい包接体を得られ、そのうちの22種について結晶構造を決定した。構造化学の面では、今回使用したゲストがこれまで用いられたゲストとしては最大の大きさを持つことから、今までにないシアン化カドミウム系ホストの構造の発見やホスト構造形成に関する新しい知見を得ている。合成で得られた包接体は、無色であるが光照射により青色に変色する光応答性を示すものと、初めから黄色から褐色に着色したものの2種にわかれた。光応答性を示すものは、ビオロゲンとドナー性ゲストがホスト内の別々のキャビティに包接されており、

光により着色するのは包接体内のビオロゲンが還元されラジカル化することによるものであることを明らかにした。そして、実験的制約から最終結論には至っていないが、ビオロゲンの還元機構について実験と考察から2つの可能性を提示した。一方、有色包接体は、ビオロゲンとドナー性ゲストとの間に形成された電荷移動錯体がゲストとして包接されており、この電荷移動錯体を示す光吸収が色の原因となっていることを、結晶構造、単結晶吸収スペクトル、理論計算から明らかにした。ここで発見された電荷移動錯体は、溶液状態や通常の結晶体に比べ、顕著な電荷移動吸収帯の長波長シフトを示すが、その原因が包接体内におけるビオロゲン同士の静電反発にあることを計算化学の手法により解明した。このような静電反発を生む分子配列は、包接体ホスト内でなければ実現することは難しく、本系ホストの包接による独自の効果と考えられる。

以上のように、シアン化カドミウム系ホストという場に電子的な相互作用を組み込んだ包接体を初めて開発合成した、その結果、包接体独自の構造に基づく物性発現を実現した、また、その物性発現の機構について詳しい検討を行った、特に有色包接体については理論計算による検証に成功した、といった成果が本論文において得られた。なお、他の固体マトリックスにおいても類似の研究はあるが、その多くは結晶構造が明らかとなっておらず、構造情報なしで推察されている場合が多い。本論文の、結晶構造を明らかにしその構造情報を基にスペクトルや計算化学的手法で物性発現の機構に踏み込んでいる点は、既存の研究に比べ進んだものと評価できる。したがって、ここで得られた成果と知見は、化学とくに包接体化学の分野において、従来にはなかったもので高い価値があると認められる。

なお、本論文第2章は錦織 紳一、Kinga Suwinska、Roman Luboradzki、Janusz Lipkowskiとの、第3章は錦織 紳一、渡部 徳子、石田 俊正、渡邊 剛、村上 真実との、第4章は錦織 紳一、石田 俊正との共同研究であり、一部は既に学術雑誌に公表されたものであるが、すべてにわたり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。