

審査の結果の要旨

氏名 赤坂 哲郎

分子素子は、集積度の高い次世代素子として注目をめており、分子レベルでの情報処理の形態、情報キャリアの選択など、多様な観点から様々な分子デザインが提案され、現在活発に研究が進められているが、実用化に向けた基礎的な研究がよりいっそう求められている。本論文は、光を入出力に用いた分子スイッチング素子の開発に向けた基礎研究として、効率の良い光誘起エネルギー移動系の構築とそのスイッチングを目指した研究成果を述べたものであり、全5章から成る。

第1章は序論で、分子素子の研究に関する背景と現状、情報キャリアとして光を用いることの利点、光誘起エネルギー移動系の基礎的な事項などについて概説し、光誘起エネルギー移動スイッチの開発に向けた本研究の目的を述べている。そして、光入力部、スイッチング部位、および光出力部の三つの機能部位それぞれを最適化した後、各部位間を配位結合やアミド結合という比較的容易な結合手法を用いてエネルギー移動スイッチを組み立てる、という本研究で用いた手法の是非を論じている。

第2章は、酸化還元刺激をスイッチとする二核錯体型分子スイッチについて述べたものである。ここでは、すでに報告されているアゾピリジン型酸化還元スイッチの問題点を指摘し、改良型としてアゾテルピリジン RuOs 二核錯体を用いた新規な酸化還元スイッチを提案し、合成している。得られたアゾテルピリジン型二核錯体について、その光物理および酸化還元特性を明らかにし、入力光によりアゾ基の選択的還元時には出力部である Os 錯体からの発光が観測できるが（オン）、再酸化すると発光が消える（オフ）という酸化還元スイッチとして機能することを実証している。また、S/N 比の向上など新規なアゾテルピリジン型スイッチの優れた性能や発展性を示すとともに、スイッチングを繰り返すことによる性能劣化という問題点も報告している。さらに、数多くの参照化合物を用いた検討などから、還元時における Ru 中心からのエネルギー移動効率は約 70%であるが、Os 発光に対する寄与は 35%程度に止まることを明らかにし、入力光に対する入力部での選択吸収の向上が必要であることも指摘している。

第3章では、前章の結果を受け、入力部での選択吸収の向上を図るため、入力光の捕集ユニットを新たに導入した三元系酸化還元スイッチとして、クマリン-アゾテ

ルピリジン RuOs 二核錯体を設計、合成している。この系では、二つのクマリンユニットが入力光の選択捕集部として機能し、Ru 部位、スイッチ部位であるアゾテルピリジン部位を経て、出力部である Os 中心にエネルギー移動し、発光として出力される。合成された三元系錯体について、各種参照化合物との光物性の比較検討を行った結果、アゾ基の選択的還元時に観測されるオン状態での Os 中心からの発光のうち、74%がアゾテルピリジン部位を経由したエネルギー移動に基づくものであり、アゾ基の再酸化で可逆的に消光される（オフ）ことを確認している。このように光捕集部を導入した三元系酸化還元スイッチでは、入力部から出力部への方向性のあるエネルギー移動がアゾ基の酸化還元でスイッチされることになり、より発展性に富むスイッチ系の開発に成功している。

第 4 章では、光捕集部位として長い励起寿命を持つジフェニルビピリジン Ru 錯体を用いたプロトンスイッチについて報告している。この系では、入力部位となる Ru 錯体のジピリドフェナジン配位子末端から、容易に形成可能なアミド結合を介して出力部位となる Os テルピリジン錯体を結合させており、ジピリドフェナジン配位子の環窒素へのプロトンの可逆的付加により、エネルギー移動のスイッチングを実現している。入力部位にジフェニルビピリジン Ru 錯体を用いると、ビピリジン Ru 錯体と比較して Ru 中心での無輻射失活の速度は低下するが、エネルギー移動速度は一定であるため、エネルギー移動効率が大きく向上することを明らかにするとともに、環窒素のプロトン化、脱プロトン化によるスイッチのオン・オフが繰り返し可能であることを実証し、優れたプロトンスイッチとなることを示している。

第 5 章では以上の結果をまとめるとともに、分子スイッチに関する今後の展望を述べている。

以上のように本研究は、分子スイッチング素子の開発に向けた光誘起エネルギー移動系のスイッチに関する新規で有用で知見を得ており、有機光化学だけでなくナノエレクトロニクス分野の発展にも寄与すること大と考えられる。

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。