

論文審査の結果の要旨

氏名 久米晶子

本論文は5章からなり、第1章に序論、第2-4章に研究結果と討論、第5章に全体の総括が記されている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景と目的について述べている。ナノテクノロジーの究極的な目標は、分子ひとつをいかに操作し、分子内のプロセスを介して、外部に多様な応答を返すことが出来るかということにある。このような機能性分子を設計する際、既知の分子コンポーネントをうまく連動することによって、望みの応答性を作り上げることができる。本研究では光に応答して可逆にトランス・シス光異性化反応を行うアゾベンゼンと、電子に応答して可逆なレドックスを示す遷移金属錯体を素材とし、各コンポーネントが分子中で様々な形式で相関することで従来の分子では実現できなかった光-電子応答性を実現することを目的とした。

第2章では、コバルトの酸化還元による光異性化制御—光励起状態における遷移金属錯体の影響について述べている。アゾベンゼンを4位に置換した新規ピリジン配位子 mAB のコバルト錯体 $[\text{Co}(\text{mAB})_3]^{3+/2+}$ について、コバルトの価数が2価と3価の錯体に対して、その紫外光照射に対する異性化挙動を比較すると、2価の錯体では60%程度シス体に変換するのに対し、3価の錯体では10%のシス体を生じた時点で光定常状態に達した。フェムト秒過渡吸収スペクトル測定から、コバルト3価の錯体においてアゾ基のS1励起状態がコバルト錯体部位への π 共役系を介した電子移動あるいはエネルギー移動過程が生じて失活していることがわかった。この異性化挙動の違いを利用して、レドックス反応と紫外光照射を交互に行うことで、トランス・シスの構造変化を可逆に起こすことができた。

第3章では、銅錯体による光異性化制御—配位子交換反応を介した光異性化と電子移動の連動について述べている。銅錯体は、銅1価(四面体形)、銅2価(平面形)によって取り易い配位構造が異なるため、レドックス反応に伴って、配位サイトにおける置換基の立体効果が錯体構造の安定化に及ぼす寄与が変化すると考えられる。6,6'位にメチル基、4位にアゾベンゼンを置換した新規ピリジン配位子 **dmpAB** と無置換のピリジンと競合させたところ、アゾ配位子のピリジン6,6'位のメチル基の立体効果によって銅2価ではピリジンが、銅1価ではアゾ配位子が選択的に銅中心に配位した。また、サイクリックボルタモグラムにおいてCu(II)/Cu(I)酸化還元反応を繰り返し行くと、追従して配位子交換が可逆に起こることが確かめられた。ピリジン共存下において、紫外光照射におけるシス体の生成比率は銅2価で72%、銅1価で25%と、アゾ配位子が銅から脱離する銅2価において大幅な効率の改善が見られ、かつアゾ配位子が銅に配位している銅1価の錯体との異性化挙動の違いを増大できた。結果として、この系ではコバルト錯体とは酸化体・還元体の紫外光に対する異性化効率の大小関係が逆になり、逆回りの形式で紫外光とレドックスによる異性化制御ができる。

第4章では、光異性化による銅のレドックスポテンシャル制御—視覚システムの分子モデルについて述べている。6,6'位にアゾベンゼン、4,4'位にトリル基を持つ新規配位子

oAB の銅錯体 $[\text{Cu}(\text{oAB})_2]^+$ において、アゾ基の光異性化による構造変化を銅錯中の構造的なエネルギーとし、配位子交換反応を介することで $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ のレドックスポテンシャルを変化させることができた。すなわち、光のエネルギーを分子連動系において電子のエネルギーに変換し、外部応答として出力した。このような output media をもつ人工的な分子機械の報告例はこれまでにないものである。またこの系は、光異性化で誘起される分子のコンフォメーション変化から化学反応を連鎖することで、光信号を電気信号に変換するという、天然における視覚の機構を非常にシンプルな分子系で達成しているといえる。

最後に、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文は、希土類複核錯体の構造制御した合成を行うとともに、磁氣的性質、発光特性について新しい結果を記述しており、錯体化学、物性科学の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章は栗原正人、村田昌樹、玉井尚登、西原 寛、第3章は栗原正人、西原 寛、第4章は村田昌樹、尾関智二、西原 寛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または出版予定のものであるが、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。