

論文審査の結果の要旨

氏名 長島佐代子

本論文はフェロセンの酸化還元能とスピロピランの可逆な光異性化挙動を組み合わせた光・電子応答性分子系の構築について示したものである。4章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は新規なフェロセニルスピロピランの合成と溶液中での光科学および電気化学挙動、第3章は高分子固体電解質中でのフェロセニルスピロピランの光化学および電気化学挙動について述べ、第4章において研究成果のまとめと展望について述べている。以下に各章の概要を記す。

第1章では本研究の背景と概念について述べている。現在までに光応答を示すスピロピランを接合させた金属錯体は数例報告されているが、その酸化還元応答に着目した例は無かった。また、フェロセンを錯体部位としたフォトクロミック錯体は光応答部位として、その異性化に伴って立体的に大きく構造変化するアゾベンゼンの研究が行なわれているのみであった。そこで本研究では、スピロピランにフェロセンを結合して電子的に相関させ、レドックスを利用することができるフェロセニルスピロピランを新規に合成した。この分子においては光生成するメロシアニン体の双極子の安定性を変化させ、光異性化挙動の制御、特に、二つの安定状態間における熱的安定性の逆転を起こさせることで発現するON/OFF 応答持続性、つまり記憶の「深さ」の制御が期待できる。

第2章ではフェロセニルスピロピランの合成と溶液物性について述べている。 π 共役系で直接接合した有機溶媒中でのamine体から得られた5-ferrocenyl-1, 3, 3-trimethyl-2-methyleneindolineを5-nitro-salicylaldehydeとメタノール中で反応させることにより、フェロセニルスピロピラン(6-nitro-5'-ferrocenyl-1', 3, 3'-trimethyl-spiro-[2H-1-benzopyran-2, 2'-indoline]、Fc-SP)を新規に合成した。閉環体Fc-SPは各種有機溶媒中において、紫外光照射により開環体Fc-MCへと、可視光照射により開環体から閉環体へと異性化反応を可逆に起こした。メタノール中では光定常状態において、異性化効率が75%であった。Fc-MCの吸収極大波長は溶媒に強く依存し、他のスピロピラン類と同様、溶媒のルイス酸性度を示すパラメーター $E_T(30)$ と良い相関を得ていることがわかった。Fc-MCはフェロセンの置換していないスピロピランの開環体MCに比べて吸収極大値が低エネルギー側にシフトしていることは、フェロセンのドナー性により開環体が共鳴安定化されているためと考えられる。Fc-SPの酸化還元挙動について観察すると、ジクロロメタン中サイクリックボルタモグラムにおいて-0.03V (vs. Fc/Fc⁺)にFe(III)/Fe(II)に由来する2価3価の可逆な1電子酸化反応を示した。そこでFc-SPのジクロロメタン中でジクロロフェロセニウム塩を1当量加えることで酸化を行い、その後紫外光照射を行った。すると、開環体が100%生成しており、フェロセン部位が還元体のときよりも酸化体のときの方が光定常状態における開環体の生成比は高くなっていた。この開環体(MC状態)はいかなる波長の光照射を行っても閉環体(SP状態)への異性化反応は起こらず、また熱による戻りの異性化反応も起こらなかった。つまりフェロセン部位が還元状態のときには、MC状態は簡単にSP状態に戻ることができるが(「浅い」

記憶)、フェロセン部位を酸化体にすることで、MC状態が消えない状況(「深い」記憶)を作り出すことに成功した。その後デカメチルフェロセンを1当量加えることで還元反応を行い、続いて可視光照射または熱によって元のFc-SPへと戻ることがわかった。つまり酸化体と還元体の異性化効率や安定性の違いを利用し、100%の効率での光異性化を実現することができ、酸化還元を制御するだけで可逆に光異性化をコントロールする単分子系を構築することができた。

第3章においては、記憶媒体への応用として、ポリマーフィルム内での酸化還元を連動させたFc-SPの光応答性について検討した結果について述べている。ポリマーフィルムとしては軟質ポリ塩化ビニルフィルム(膜厚100 μm)、電解質としてテトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート塩を用いた。すると溶液内と同様の反応が見られ、ポリマーフィルム内においても酸化還元反応を利用することで開環体の安定性を制御することができた。このことは、Fc-SPが記憶の消去の可否を制御できる光記憶材料として有効であることを示している。

第4章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文では、単一分子で浅い記憶と深い記憶を変換できるフォトクロミック物質を初めて開発した。本博士論文において解明された新規なフォトクロミック現象は、機能材料、分子素子の科学を大きく進展させると期待される。なお、第2、3章は西原 寛、村田昌樹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。