

論文審査の結果の要旨

氏名 坂本 和子

本論文は6章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章は3-フェロセニルアゾベンゼン (3-FcAB) 誘導体の性質、第3章は3-FcAB 誘導体単分子膜の作製と光・電気化学物性、第4章は3-FcAB デンドリマーの合成と光・電気化学物性、第5章はアゾベンゼンを連結させたサリチルアミド系配位子の合成と錯体合成、第6章は研究成果のまとめと展望について述べられている。以下に各章の概要を記す。

第1章では研究の背景について述べている。金属錯体では、多様な電子的、光学および磁氣的性質をもつ有機配位子を分子内に組み込み、その配位子と金属中心との相互作用によって、さらに多様な物性や機能の発現が可能である。アゾベンゼンは、光異性化によって大きな体積変化を生じ、メモリ材料や液晶への応用を視野に入れた研究が数多く行われているフォトクロミック分子である。本研究では、そのアゾベンゼンの特徴を金属錯体の特性と組み合わせて複合機能を発現させることを目的とし、フェロセニルアゾベンゼン類とアゾベンゼン結合サリチルアミド錯体の合成と性質の研究をおこなった。また、これらの機能性錯体の集合体における光異性化挙動を調べた。

第2章では、3-FcAB 誘導体の性質について述べている。アゾベンゼンのトランス体からシス体への異性化は、320 nm 付近の π - π^* 遷移の光励起により起こり、シス体からトランス体への異性化は、405 nm の n - π^* 遷移の光励起することにより起こる。3-FcAB では、上記のアゾベンゼンの性質に加えて、MLCT 遷移の 546 nm 緑色光照射によってトランス体がシス体に異性化する。また、シス体を酸化してフェロセニウムイオンにすると、同じ 546 nm 光を照射することで、トランス体に異性化する。よって、フェロセンのレドックスによって単一緑色光でアゾベンゼンの異性化を可逆的に起こすことが可能である。本研究では、3-FcAB の誘導体を合成し、その結晶構造を明らかにするとともに、光異性化に及ぼす影響を調べた。すべての誘導体の中で、クロロ基を5位にもつものが最も緑色光による異性化率が高くなった。一方、3種のアルコキシ基をもつ誘導体についてはどれも π - π^* 吸収帯が3-FcAB に比べて長波長シフトしており、緑色光による異性化率が減少した。電子供与基によって基底状態のエネルギー準位が高くなり、 n - π^* と MLCT の重なりが大きくなるためであると考察した。

第3章においては、3-FcAB の集合体である単分子膜 (SAM) の研究について説明した。電気化学測定により安定な単分子膜が作製できたことが確かめ、また光照射による可逆的な異性化挙動を検出した。

第4章に3-FcAB デンドリマーの研究について説明した。アゾベンゼン分子の異性化における可逆的で大きな体積変化を増幅し、外部に信号として取り出すことができる系として、3-FcAB を外側に修飾したデンドリマーを合成し、その光異性化に伴う体積変化をフェロセン部位のレドックス反応の電流変化として検出することを考案した。そこで、ヒドロキシル基を末端にもつ3-FcAB を修飾した新規デンドリマーを3種類 (9mer、27mer、

81mer) 合成した。紫外光照射前後の電気化学測定から dendrimer 分子の拡散係数の変化を検出した結果、分子量が大きくなるにつれて異性化率は小さくなるものの拡散係数は増加する傾向がみられ、シス体になることによる体積収縮が、大きな dendrimer ほど顕著であることが示された。この結果は、dendrimer 分子の形状を生かし、結合したフェロセン部分の性質からアゾベンゼンの異性化挙動を評価した初めての例である。また、81mer については ITO 電極上に膜を作製し、光物性について解析した。

第5章にアゾベンゼンを連結させたサリチルアミド系配位子の合成と錯体合成について述べた。この配位子では種々の金属による単核錯体のみならず、配位高分子の合成が可能であり、配位部位の方向に対して、アゾベンゼンはアミド結合によって直交して結合しているので大きな光応答が期待できる。この配位子を新規に合成し、光異性化の波長依存性を明らかにした。また、銅錯体の合成を行い、光異性化挙動を調べた。

第6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。また Appendix として、構造解析結果を記している。

以上、本論文に記述した研究では、フォトクロミック金属錯体の合成、結晶構造、および溶液内挙動を明らかにし、特に光異性化における置換基効果の解明および異性化による分子サイズ変化の検出において、オリジナルな成果を得ている。これらは、光・電子機能分子の研究分野を大きく進展させるものと期待される。なお、本論文2章は広岡 明、並木康佑、栗原正人、村田昌樹、杉本 学、西原 寛との共同研究、3章および5章は西原寛、4章は M.-C. Daniel, J. Ruiz, D. Astruc、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。