

# 論文審査の結果の要旨

氏名 坂本 良太

本論文は5章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はアゾベンゼン共役ジチオラトビピリジン白金(II)錯体の光異性化メカニズムの解明、第3章はビス(フェロセニルエチニル)エテンにおける可視光を刺激とするフェロセン間電子カップリングの変換、第4章はテルピリジン架橋配位子-Co(II)高分子錯体の HOPG 表面への自己集積化、第5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。近年多様な電子素子の小型化が進められているが、既存のトップダウン的な手法は近い将来限界に達すると叫ばれて久しく、これに変わる新方法論として、原子・分子の集積により素子を組み上げるボトムアップ法が提唱されている。ここで構成要素である分子自身に高い機能性を持たせることはボトムアップ法による高機能デバイス創製の戦略の一つである。そこで本研究では、分子スイッチ・メモリ素子としての応用が期待されているフォトクロミック分子の機能増幅を目指した分子の合成と物性の研究ならびに錯体分子の界面集積構造の STM 観察を行った。

第2章では、ジチオラトビピリジン白金(II)錯体の両方の配位子上にアゾベンゼン部位を結合した錯体が、二つのアゾベンゼン部位が(trans, trans)、(cis, trans)、(trans, cis)の3つの状態を365, 405, 578 nmの光照射によって変換できる一光三安定状態を発現する一ことを見出し、その機構解明を行った研究について述べている。具体的には、白金ジチオレン環、ビピリジン配位子側のみにアゾベンゼン部位を有する錯体について、光異性化の量子収率の測定およびメカニズムに対する DFT 計算を用いる理論的考察を行い、その結果を踏まえて、2つのアゾベンゼン部位を持つ錯体の異性化を考察した。その結果、白金(II)イオンの重原子効果に起因する項間交差・内部転換を経て最低三重項励起状態である $^3n-\pi^*$ 状態から異性化が進行しているものと推測されることを示した。

第3章においては、異性化挙動の非破壊検出に焦点を当て、フォトクロミック分子であるエチニルエテンにフェロセンを $\pi$ 共役で結合した数種類の化合物を設計し、異性化に伴うエチニルエテンの $\pi$ 系を介した混合原子価状態におけるフェロセン間電子カップリングの強度変化を電流-電位応答の変化として検出した結果を述べている。この分子構造では(配位子内)CT吸収帯の発現とその励起による可視光異性化の可能性も有しているため、金属-フォトクロミック部位間相互作用が、エチニルエテンにおいても観測しうるのかという点についても着目して研究を展開した。さらに、フェロセニル基をフェニル基に置換したエチニルエテン誘導体についても合成して物性を比較した。単結晶 X 線構造解析、電子スペクトル解析、電子構造の DFT 計算、光物性測定から、光反応過程の機構、熱力学を考察し、また電気化学測定およびその結果のシミュレーションによりフェロセン部位間の分子内電子相互作用を見積もり、その結果、フェロセン間の電子カップリングの可視光照射により変換できる初めての系を実現した。電子カップリングの発現に関し、through-space 的な静電反発に比べエチニルエテン $\pi$ 共役鎖を介した through-bond 相互作用の寄与が支配

的であること、Z 体におけるフェロセンおよび共役エステル基同士の相対的配座の歪みが電子カップリング強度の低下の主因であることを示した。

第 4 章においては、ビステルピリジン架橋配位子-Co(II) 高分子錯体の HOPG 表面への自己集積化を走査トンネル顕微鏡 (STM) により観察した結果について述べている。p-フェニレン架橋ビステルピリジン配位子を用いた場合には規則配列構造が STM 像として観測され、その長さ情報から高分子錯体由来のものであるが、架橋ビステルピリジン配位子では、ピッチの異なる二種類の規則配列構造が観測され、単層および単層が 30°の角度を成して重なった複層による moiré パターンであることを示した。

第 5 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、本論文では、遷移金属錯体の $\pi$ 共役によって、有機フォトクロミック分子の機能性を増幅することに成功したと同時に、その発現メカニズムについても解明したこと、また高分子錯体から成る自己集合膜を HOPG 上に作製し、STM で観測することに成功したことを記述している。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分子の特異な性質は、機能分子化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第 2 章は村田昌樹、久米晶子、三瓶秀和、杉本 学、西原 寛との共同研究、3 章は村田昌樹、西原 寛、4 章は H. D. Abruna、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。