

論文審査の結果の要旨

氏名 宇津野 充弥

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章はアントラキノン架橋白金(II)テルピリジン複核錯体の合成と光化学特性、第3章は一次元鉄ビス(テルピリジン)錯体ワイヤーの金電極表面への固定化とその電子移動特性、第4章はフェロセン末端錯体ワイヤーの構築と電子移動能、第5章は研究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章では研究の背景を述べている。遷移金属錯体は多様な光・電気及び磁気特性を持つため長年様々な研究が進められてきたが、近年錯体分子を規則的に配列・集積させた系に関心が寄せられており、錯体分子の機能の増幅だけでなく、構造的な特異性による新たな物性の発現も報告されている。このような機能性分子の集積化は、高機能・高密度デバイスへの創製の面から有用であると考えられる。そこで本研究では、三重項増感剤やレドックス特性を示す剛直分子であるアントラキノンで架橋した発光性白金錯体ユニット連結系の合成と物性の研究、並びに電極界面におけるアントラキノン架橋錯体分子の一次元状集積化と電子移動特性に関する研究を行った。

第2章では、アントラキノンの1,8位に2つの白金(II)テルピリジン錯体ユニットを連結することで、分子内で白金(II)イオンの d_z^2 軌道が相互作用を起こすように分子設計をし、その光化学的挙動について検討を行った結果について述べている。具体的にはアントラキノンと白金錯体部位との連結部分にアミド結合及びエチニレン結合を用いた3つの錯体を合成し、その吸収スペクトル、発光スペクトル、発光寿命測定及びDFT計算による構造最適化を行い、その結果をもとに分子内における白金間相互作用について考察した。その結果、結合部位の構造の剛直性、共役性の相違による分子内相互作用の発現が異なり、構造の柔軟性を有するアミド架橋の複核錯体では励起状態における分子内白金イオンの相互作用が存在し、 $^3\text{MMLCT}$ からの低エネルギー発光を示すことを明らかにした。

第3章においては、電極表面における逐次的な錯形成反応による遷移金属錯体の集積化方法に着目し、アントラキノンの1,4位にエチニレン結合を介してテルピリジンを置換した新規配位子を用いて一次元錯体ワイヤーを構築・固定化し、その電子移動特性について考察した結果を述べている。また、すでに報告されているフェニレン架橋の錯体ワイヤーとの比較によって、架橋部位の構造が電子移動特性に与える影響を解明する研究を行った。電気化学測定及びその結果のシミュレーションによって分子鎖内における鉄錯体部位間の電子移動速度定数を見積もり、また温度変化測定及び熱力学的考察により電子移動反応に伴う活性化パラメータの見積もりを行った。アントラキノン架橋錯体ワイヤーに関して分子軌道のDFT計算を行い、鉄錯体部位から結合部位を介して広く非局在化した軌道の寄与によって、フェニレン架橋に比べて鉄錯体部位間の活性化エネルギーが低下している事を示した。

第4章においては、フェロセン末端錯体ワイヤーの金電極表面への固定化とフェロセン部位から金電極表面への電子移動速度について考察した結果を述べている。また過去に報

告例のあるアルキルフェロセンの電子移動速度との比較を行った。電気化学測定及び熱力学的考察の結果、電子移動に伴う活性化エネルギーが錯体ワイヤーではアルキルフェロセンの $1/10 \sim 1/20$ 程度までに低下し、室温付近の電子移動速度定数では 1000 倍程度の速度になっている事が明らかになった。この電子移動過程に関し、錯体ワイヤーにおける錯体部位間の逐次的電子ホッピング機構の存在を示した。

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、プロトン添加による電子移動能の制御の実験結果について記している。

以上、本論文では、アントラキノン架橋による遷移金属錯体の集積化を行い、分子内の錯体部位間の電子的相互作用を発現して発光特性を制御できること、また錯体オリゴマーワイヤーからなる自己集合膜を金電極上に固定化した系において分子鎖内電子移動が架橋構造に強く依存することを見出し、長距離電子移動系を構築できることを記述している。本博士論文において得られた錯体分子の集積化とその物性に関する知見は、機能分子科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 章は豊 智奈、村田昌樹、栗原正人、玉井尚登、西原 寛との共同研究、3 章、4 章は利光史行、村田昌樹、久米晶子、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及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。