

論文審査の結果の要旨

氏名 近藤 美欧

本論文は4章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はゲスト刺激を利用した1,4-ビス(フェロセニルエチニル)アントラキノンの結晶-結晶転移、第3章はプロトン刺激によるフェロセニルエチニルアントラキノン類の環化反応、第4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。電子供与体であるドナー(D)と電子受容体であるアクセプター(A)を同一の系内に存在させることで両者の間に電子的な相互作用(D-A相互作用)が働く。D-A相互作用は分子間・分子内の2種類に大別されるが、現在までにそれぞれを固体・溶液中で利用することで多彩な物性を発現させた例が数多く報告されている。そこで、本研究では種々の外部刺激に応じてその物性を変化する新たなスイッチング分子の創製を目的とし、分子内にドナー(D)、アクセプター(A)を有するD-A錯体**FcAq**を対象とした。筆者は、(1)分子間D-A相互作用を利用したゲスト刺激による**FcAq**錯体の結晶構造変化、(2)プロトン刺激を用いた**FcAq**錯体の分子内D-A相互作用の変化という2つのテーマについて研究を行った。

第2章では、分子間のD-A相互作用をゲスト刺激により可逆に変換できる系の構築を目的とし、アントラキノンの1,4-位にエチニルフェロセンが連結された錯体**1,4-Fc₂Aq**を研究対象としている。**1,4-Fc₂Aq**はFc、Aqがいずれもπ平面を有していることに加え、Fc、Aq間に回転の自由度が存在し、π-π相互作用による結晶中での分子の高次配列の発現が期待できる。実際に**1,4-Fc₂Aq**を種々の条件で再結晶したところ、結晶構造は溶媒分子をゲストとして含み細孔を有する構造(**Channel-open型**)・ゲストを含まず細孔が存在しない構造(**Channel-closed型**)の2種類に大別された。両構造はいずれも分子間のD-A相互作用により構築された1次元カラムを有していたが、カラム中でのD-A配列は両者で大きく異なっており、それに起因した分子間D-A相互作用の差異が観測された。そこで、両構造間の変換について粉末X線回折測定により検討を行ったところ、両者はゲスト刺激を介することで可逆に変換できることが判明した。すなわち、本研究では外部刺激による分子間D-A相互作用の可逆変換に成功した。

第3章においては、プロトン刺激を利用した分子内D-A相互作用の変換を目的とし**FcAq**のプロトン応答性に関して研究を行った結果を報告している。従来の研究においては、プロトン酸は**FcAq**錯体のアントラキノン部位のカルボニル基と反応すると考えられてきた。しかしながら、今回最も単純な**FcAq**錯体**1-FcAq**のプロトン付加体の単結晶X線構造解析を行うことでプロトン酸は架橋エチニル部位と反応し、引き続くキノンのカルボニル基との分子内環化反応により酸素原子を含む6員環ピリリウムを有するピリリウム体(**1-FcPyl**)が生成することが判明した。そして、DFT計算・紫外可視近赤外吸収スペクトル・単結晶X線構造解析の結果から、**1-FcPyl**は**1-FcAq**と比較して大きく広がったπ共役系を有するためLUMOであるπ*軌道のエネルギーが大きく低下し、その結果HOMO-LUMO間のエネルギー準位の縮小すなわち分子内D-A相互作用の増大が起きてい

ることが示唆された。固体状態での鉄 57 メスバウアー分光測定結果から **1-FcPyl** は D-A 間で可逆に電子が移動することで原子価互変異性(VT)を発現することが明らかになった。すなわち **1-FcAq** はプロトン刺激により分子内 D-A 相互作用を変換できる分子であるといえる。以上の知見を基に更なる発展を目指し、アントラキノンに対しフェロセンが 2 つ置換した **FcAq** 錯体(**1,4-Fc₂Aq**, **1,8-Fc₂Aq**, **1,5-Fc₂Aq**)に関してプロトン酸の添加を行ったところすべての錯体において分子内環化反応が起き、ピリリウム体(**1,4-Fc₂Pyl₂**, **1,8-Fc₂Pyl**, **1,5-Fc₂Pyl₂**)を与えた。すべてのピリリウム体は **1-FcPyl** と比較してより広い π -共役系を有しており、それに伴って分子内 D-A 相互作用の増大が起きていること見出された。さらに、**1-FcPyl** の酸 - 塩基刺激応答性に関して検討を行った。その結果、**1-FcPyl** はアルコール等の塩基の添加により、ピリリウム環の共役性が失われた構造 (**1-FcPyl-OMe**)へと変化し、酸添加により可逆に **1-FcPyl** へと戻ることが明らかになった。この変化に伴い HOMO-LUMO 間のエネルギー準位差が大きく変化したことから **1-FcPyl** における外部刺激による分子内 D-A 相互作用の可逆変換に成功したといえる。

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。また Appendix として、**1-*p*-TolPyl-OMe** の構造決定ならびに電子状態に関する考察、本文中に記載された結晶構造の cif ファイル、**1,5-Fc₂Pyl₂** の合成ならびにその電子状態に関する考察が記載されている。

以上、本論文では **FcAq** が種々の外部刺激に応じてその物性を変化する新たなスイッチング分子となることを見出し、その構造、物性の詳細を明らかにした。本博士論文において得られた結果は、錯体化学、物性化学、構造化学の発展に貢献するものである。なお、本論文第 2 章は村田昌樹、西堀英治、青柳 忍、吉田雅則、木下裕介、坂田 誠、西原 寛との共同研究、3 章は内川真愛、Wen-Wei Zhang、並木康佑、久米晶子、村田昌樹、小林義男、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。