

# 論文審査の結果の要旨

氏名 並木 康佑

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3-フェロセニルアゾベンゼン単分子膜の作製と光・電気化学応答、第3章は3-フェロセニルアゾベンゼンポリマーの作成とその光応答、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。フォトクロミック分子はその光応答特性からスイッチング材料として注目を集めているが、近年このフォトクロミック分子の集積化による機能増幅、および集積体自体のマクロな光変化についての報告もなされている。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、フォトクロミック分子として光及び電気化学刺激に応答する錯体、3-フェロセニルアゾベンゼンを用い、単分子膜及びポリマーとして集積化することで簡便なスイッチングを行うことのできる分子デバイスの作成を目指した。

第2章では、化学修飾した3-フェロセニルアゾベンゼンを透明電極上に固定化することで単分子膜とし、その光・電気化学応答性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、3-フェロセニルアゾベンゼンの4'位にカルボン酸を導入した錯体によって透明電極であるITO電極を修飾して単分子膜とし、光の照射、及び化学的、電気化学的酸化還元刺激を行った際の分子の構造変化を紫外可視吸収スペクトル測定によって観測した。その結果、作成した単分子膜は紫外光、緑色光により trans 体から cis 体、青色光により cis 体から trans 体への光異性化挙動を示すほか、酸化還元刺激によって緑色光に対する膜の応答を制御可能であることを明らかにした。すなわち、電極電位を制御することによって緑色光のみで可逆なスイッチングが可能なスイッチング材料の開発に成功した。

第3章においては、3-フェロセニルアゾベンゼンを化学修飾によってポリマー中に導入することで集積化し、その外部刺激に対する応答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、溶液重合及び乳化重合により調整したブロモ基を持つポリマーに対してエーテル合成により3-フェロセニルアゾベンゼンを導入し、外径約300 nm及び約20 nmの球状ポリマーの作製に成功した。作製されたポリマーは溶液状態において紫外光、緑色光、青色光に対する応答性を示し、酸化状態においては緑色光により cis 体から trans 体への逆向きの光異性化が進行することが確認された。さらに固体状態においても光応答性を示すことが確認されたことから、3-フェロセニルアゾベンゼンのポリマーは固体状態で光応答可能なスイッチングユニットとして利用可能であることが示された。

第4章では、以上の結果を総括し、高機能・高密度光デバイス創成への研究展望を述べている。また Appendix として得られた化合物群の結晶構造情報を示している。

以上、本論文では、単分子膜化、ポリマー化による機能性金属錯体3-フェロセニルアゾベンゼンの集積化を行い、単分子膜を用いた単一緑色光による可逆かつ簡便なスイッチングシステム、及びポリマー化を用いた固体状態においても機能するスイッチングユニットの開発について記述している。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、高機能分子デバイスの発展に大きく寄与すると期待される。なお、本論文第 2 章は坂本和子、村田昌樹、久米晶子、西原 寛との共同研究、3 章は村田昌樹、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。