

論文審査の結果の要旨

氏名 邨次 智

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 章はジチオラト架橋異種金属三核錯体の多電子移動反応と構造、電子状態変化、第 3 章はジメチルジヒドロピレンを架橋部位として用いた遷移金属錯体の光、電気化学特性、第 4 章はビス（フェロセニル）ベンゾジメチルジヒドロピレンのフェロセン（Fc）間電子的相互作用制御と Fc 酸化誘起閉環反応、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示す。

第 1 章では、研究の背景と目的について述べている。電子移動反応は生体内における光合成システム、多電子触媒反応など様々な系において重要な役割を果たしている。電子移動を支配する要因、機構に関する研究が複合分子系、特に架橋部位を有するレドックス多核錯体系において精力的になされてきた。次のステップでは電子移動を自在に制御できる系の創製が分子デバイス創製の観点からも求められている。本研究では、分子内電子移動の能動的制御を最終目標とし、電子の動きに摂動を与えることが可能な架橋部位を組み込んだレドックス多核遷移金属錯体を新規に創製した。レドックス核間の電子的相互作用（酸化還元電位差 ΔE^0 の値）を利用した多電子移動系の構築、及び混合原子価状態における電子的相互作用（ ΔE^0 ）の光による可逆変換を目指した。

第 2 章では新規多電子移動系の構築、制御に焦点を当てた。2 個のメタラジチオレン錯体がモリブデンカルボニル錯体で架橋された 2 種類の新規異種金属三核錯体 $[M_2Mo]$ ($M=Co, Rh$) が、レドックス核であるジチオレン錯体の 9 族金属の違い及び支持電解質—溶媒系の違いにより多様なレドックス反応（ $\Delta E^0 < 0$ の 1 段階 2 電子還元/ $\Delta E^0 > 0$ の 2 段階 2 電子還元）が可能であること、及びレドックス反応前後の構造、電子状態変化を初めて明らかにした研究について述べている。両錯体の構造を比較検討した後、 Rh_2Mo では支持電解質—溶媒系によらず $\Delta E^0 < 0$ となる 1 段階 2 電子還元が起り、架橋部位のカルボニル基の架橋構造変化及び基底スピン状態変化が関与することを理論的、実験的に明らかにした。 Co_2Mo では支持電解質—溶媒系の組み合わせにより $\Delta E^0 > 0$ から $\Delta E^0 < 0$ まで段階的に変化できることを示し、この現象にもカルボニル基の構造変化が関与することを示した。

第 3 章、第 4 章では混合原子価状態におけるレドックス核間電子的相互作用の可逆変換に焦点を当てた。第 3 章では可逆な光異性化により自身の酸化還元活性の On/Off が可能なフォトミック分子、ジメチルジヒドロピレン（DHP）を架橋部位として利用した種々の新規配位子及び複核錯体を創製し、光異性化により架橋部位の酸化還元活性の On/Off によるレドックス核間の電子的相互作用の可逆変換を目指した研究について述べている。特に、フェロセニルエチニル基を有する複核錯体において、光異性化不活性であったものの DHP が Fc 間の電子的相互作用を発現する有用な架橋部位であることを示した。

第 4 章では、架橋部位に DHP のフォトクロミック性能を改良したベンゾジメチルジヒドロピレン（BzDHP）を架橋部位として用い、Fc をエチニル基で連結したビス（フェロセニル）ベンゾジメチルジヒドロピレンを新規に創製し、光異性化に連動したレドックス核

間の電子的相互作用の可逆変換を達成した研究について述べている。種々の類縁体との比較検討により当錯体の基礎物性、特に新規なフォトクロミック錯体であることを明らかにした。続いて可逆な光異性化による Fc 間の電子的相互作用の可逆な変化を ΔE^0 の値の変化として観測することに成功し、架橋部位が酸化還元活性な BzDHP 構造にてより大きな値をとることを示した。加えて Fc 部位のみの酸化による架橋部位の開環体から閉環体への間接的クロミック反応の存在を新たに見出した。

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。

以上、本論文では、異なるコンセプトで架橋部位設計を行った複核錯体において、レドックス核間の電子的相互作用の能動的な操作、制御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錯体の電子的相互作用制御の基となるレドックス反応—構造変化の関連性は、錯体化学、電気化学の分野に基礎的な貢献をするのみならず電子移動が関与する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 章は袖山慶太郎、北村房男、杉本 学、常行真司、宮下精二、加藤立久、西原 寛との共同研究、第 3 章、第 4 章は久米晶子、西原 寛との共同研究であり、一部はすで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、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。