

論文審査の結果の要旨

氏名 鈴木 翔子

本論文は四章からなり、第一章は研究の背景と目的、第二章は結合異性化反応の効率と錯体の安定性向上を目的とした錯体の設計、第三章は機能性部位として電子のアクセプター部位を導入した錯体の光・電気化学特性と電子移動の観測について、第四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。

第一章では、第一章は研究背景として、本研究に用いたルテニウムスルホキシド錯体における光・電気化学的結合異性化反応について紹介している。ルテニウム錯体は電気化学的に安定であること、可視領域に強い吸収を持つことから、近年注目されている分子デバイス開発において効果的な光-電気変換素子としての利用が期待されている。また、その光応答特性からエネルギー状態が詳細に知ることができ、電子状態の解析と分子設計に有用な錯体である。中でも双安定性のフォトクロミック錯体は、光による情報記録媒体や、センサーとしての応用が期待される。本研究ではまず、双安定の光反応性錯体として知られるルテニウムスルホキシド錯体の結合異性化反応に着目し、光・電位応答性の向上と異性化反応の安定的駆動の実現を試みている。またルテニウムスルホキシド錯体では、ルテニウム中心の価数や配位子同士の電子的影響によりスルホキシド部位が配位形式の変換を引き起こし、その異性体は電位が大きく異なることが知られている。このことから、異性化に伴う電位変化を利用した分子設計を行うことで分子の構造変化による電子移動制御系の構築を目指した研究について述べている。

第二章では種々のピリジン系ルテニウム-スルホキシド錯体を合成し、スルホキシド部位に結合する置換基に受ける影響や、キレート効果、配位子のゆがみ、溶媒などの条件が錯体の異性化反応にもたらす効果について検証し、分子設計について考察している。スルホキシド部位の解離を防ぐためにキレート型配位子の導入は必須である一方で、刺激応答性や反応の繰り返し安定性低下が課題となる。そのため、分子内の立体的・電子的影響や外的影響を検討することで、異性化反応の制御を目指した。本論文においては、ルテニウム錯体の正八面体

型配位構造において三座配位子が *mer* 型配位をとることに着目しており、トランス位の配位子を考慮した分子設計を行うことで異性化効率の向上が可能であることを示している。

第三章ではさらに、異性化に伴う錯体の酸化還元電位変化を利用した電子の受容部位を導入することでめざした、光反応に伴う電子移動系の構築について述べている。両異性体の中間に電位を持つトリフェニルアミンを導入することで、光反応にともなう電子移動の実現を試みている。定電位電解により活性化されたアクセプターのアミンラジカルの失活を測定することにより、光による異性化反応で電子移動を誘起する系の構築に成功したことを示している。また、アクセプターの活性化により引き起こされる、熱平衡に基づく電子移動反応とそれに伴う異性化反応をも観測している。

第四章では、以上の結果を総括し、今後の研究展望を述べている。

以上、本論文は錯体の異性化に伴う電子状態変化を利用し、光結合異性化反応によって電子移動が誘起される系の構築を達成したことを記述している。本博士論文において達成された光・電位変化に伴う電子移動制御系の構築は、錯体化学・光化学の分野において基礎的な貢献をするだけでなく、新たな光—電子移動系分子デバイス開発に貢献すると期待される。なお、本論文は坂本 良太、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、解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、博士（理学）の学位を授与できると認める。