

# 論文審査の結果の要旨

氏名 西川 道弘

本論文は5章からなり、第1章は研究の概論と背景、第2章は銅錯体のピリミジン環反転平衡の詳細、第3章は環反転異性化に基づく二重発光性、第4章は光電子移動で駆動する環反転異性化による光応答性に基づく可視光電気化学ポテンシャル変換、第5章は研究成果の総括を述べている。以下に各章の概要を示す。

第1章では、本研究の概論と背景について述べている。まず金属錯体の光物性や電気化学特性は応用や新しい概念の創成に重要であることをまとめている。次にジイミン銅錯体のレドックス特性や光物性は銅周辺の配位構造に大きく依存する特徴について述べている。さらに、熱や化学試薬の外部刺激を銅錯体のピリミジン環反転を介して電極の自然電位などの電気信号へと変換できる分子スイッチの構築について述べている。ピリミジン環の反転により生じる二つの異性体の電気化学特性が異なっていることが鍵となり達成された機能である。そして、本論文の研究目的である環反転系の光機能化に基づく新機能の開発と、その戦略について説明している。

第2章では、種々の新規銅一価錯体を用いて、銅錯体のピリミジン環反転由来の平衡の詳細、特に溶媒和イオン対の影響について述べている。メチルピリジルピリミジンとかさ高いジホスフィン配位子とする新規銅一価錯体を合成、同定し、その反転挙動を単結晶 X 線構造解析や NMR を用いて明らかとしている。また、ピリミジン環反転由来の二つの異性体は溶液中で共存し相互変換していること、反転異性体の割合に対する溶媒和イオン対の影響、相互変換が分子内プロセスであることを示す証拠、反転の速度論、単結晶中の挙動について述べている。目的の機能のために非配位性の有機溶媒中が適していることを示している。

第3章では、反転と光物性との融合に基づく新機能について述べている。アセトン溶液中において二つの反転異性体は共存し相互変換しており、同条件で電荷移動遷移由来の吸収及び発光を示すことを明らかとしている。一般的な銅錯体とは異なり二成分の発光減衰曲線を示したことから、室温アセトン溶液中

において二つの反転異性体は両方とも発光するが発光寿命がそれぞれ異なることがわかった。ピリミジン環の反転による銅中心周辺の立体環境の変化が、光励起状態における構造緩和や溶媒分子による失活の性質を変えたためと解釈できる。ピリミジン環反転異性化由来の二重発光性を示しており、金属錯体の光励起過程を制御する新しい方法論と言える。

第4章では、反転、光物性に加え電気化学特性も駆使した機能について記述されている。新規銅一価錯体の合成、同定、電気化学測定や分光測定を駆使した反転挙動とその光物性及び電気化学特性の解明が述べられている。二つの反転異性体は溶液中で共存し相互変換しており、その相互変換速度の ON/OFF を熱でスイッチすることが可能である。また二つの反転異性体の電気化学特性を反映する銅二価一価の酸化還元電位が 0.14V シフトしていることや、二つの反転異性体の色を反映する吸収スペクトルにほとんど差がないことを明らかにしている。さらにジクロロメタン電解質溶液中、レドックスメディエータ共存下における電気化学測定から反転挙動を詳細に検討し、可視光と熱による可逆な反転異性化に基づく分子スイッチになることが示されている。光電子移動により一時的に生じた銅二価の状態を経由することで、光異性化を引き起こす機構で駆動している。最もよく用いられる光応答性であるフォトクロミズムとは異なり、光電子移動でより効率良く駆動し、色変換は無く、代わりに電気化学ポテンシャルが変換する新しいタイプの光応答性である。

第5章では、今回の論文の総括が記されている。

以上、本論文では、銅錯体のピリミジン環反転に基づく分子スイッチの光機能化による新しい概念の発光、光応答性について述べられている。今回提案された戦略は、発光のみならず、金属錯体の光励起過程を用いると有利である光デバイス、例えば光触媒、光電変換、発光素子の性質を制御する新概念である。さらに光及び熱をピリミジン環反転を介して電気化学ポテンシャルへと変換できる機能を有する系の開発は、分子回路に組み込むことで、人間の五感から想像される機能を分子レベルで獲得しうることを示している。本論文第2章及び第4章は野元邦治、久米晶子、西原 寛との共同研究、第3章は野元邦治、久米晶子、井上圭一、酒井誠、藤井正明、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。