

# 論文審査の結果の要旨

氏名 岸田 正彬

本論文は 5 章からなっている。第 1 章は研究の背景と目的、第 2 章はフェロセン間をジメチルジヒドロピレンで架橋した化合物の電子相互作用およびジメチルジヒドロピレンの電子状態についての検討、第 3 章はインジウムスズ酸化物(ITO)電極上でのベンゾジメチルジヒドロピレン誘導体 SAM の修飾による光応答性分子システムの構築とその物性の解明、第 4 章ではベンゾシクロファンジエン類の酸化による異性化反応の反応メカニズムの解明とそれを用いた光電気信号変換システム系の構築、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。ナノメートルスケールでのデバイス作製方法として分子レベルで構造を制御する事は注目されており、分子構造体の構成要素として機能性分子は構造体に機能性を付加する上で着目されている。その中でもフォトクロミック分子は光応答性を示す事から非常に興味深い化合物である。本研究では光応答のみならず電気化学応答も示すジメチルジヒドロピレン(DHP)類を用いることにより、光及び電気化学応答システム構築し、また DHP 類の光及び電気化学特性について研究した。

第 2 章では、三種類の化合物を比較する事で DHP の電子状態とそのスペーサーユニットとしての特徴について述べている。分子軌道計算結果から DHP 骨格はレドックス活性種の電子相互作用させるスペーサーとして働きその  $\pi$  共役系が重要な寄与をしている事が確認された。また、DHP の電子状態はレドックス活性種を結合させる事により大きく電子状態が変化する事が明らかになった。これらは DHP 類を用いた複雑な分子構造体を構築する上での重要な知見である。

第 3 章では、ベンゾジメチルジヒドロピレン類を用いた電極上での光応答性分子電極システムの構築とその特性について述べている。電極上に固定化するためカルボキシル基をもつ 2 種類のベンゾジメチルジヒドロピレン誘導体を合成した。ITO 電極上にそれら化合物の SAM を修飾させた分子修飾電極の作製を電気化学測定から確認した。それらの光応答性と電気化学応答性について検討し、カルボキシル部位とベンゾジメチルジヒドロピレン骨格にアルキル鎖を導入した化合物 5 において可逆な応答性を確認した。この研究によってフォトクロミック分子を電極上に固定化した際の分子の電子状態の変化やその応答性について知見を得る事が出来た。

第 4 章では、新たに見いだされたベンゾシクロファンジエン類の酸化反応に伴う異性化反応について考察し、それを用いた光電気信号変換システム系の構築について述

べている。サイクリックボルタンメトリーと紫外可視吸光スペクトル測定から酸化に伴うベンゾシクロファンジエン骨格からベンゾジメチルジヒドロピレン骨格への異性化について確認している。さらにこの反応について紫外可視吸光スペクトル測定により、酸化による触媒的に反応が進む事を見だし、その反応メカニズムについて分子軌道計算から検討し明らかにしている。この反応においてはベンゾジメチルジヒドロピレン骨格の酸化体とベンゾシクロファンジエンの分子間電子移動が反応段階として存在し、さらに化合物自体が触媒として働く自己触媒である事を明らかにした。また、この触媒的反応と光異性化特性を組み合わせる事により、光応答を電気信号として取り出す分子システム系を構築した。

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、ジメチルジヒドロピレン類の電子状態、電気化学特性、光化学特性について明らかにし、光応答性を示す分子機能構造体の構築に成功した。さらに、ベンゾジメチルジヒドロピレン骨格の異性体であるベンゾシクロファンジエン骨格において酸化反応に伴い異性化を引き起こすという新たな分子の特性を見だし、ベンゾジメチルジヒドロピレン類の機能性分子システムへの新たな展開方を提案した。本博士論文において見いだされたジメチルジヒドロピレン類の特性は今までにないフォトクロミック分子の分子システム系への応用の可能性を秘めており、光電気化学と錯体化学の分野のみならず、材料化学や生物化学などの幅広い分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章は邨次智、坂本良太、草本哲郎、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。