

(論文内容の要旨)

本博士論文は、電子移動活性な分子性金属錯体集積体の熱的及び非熱的状態変換について記述している。分子性物質の状態変換は一般に、(1) スピンや電荷等の単一分子の分子内自由度に基づいた状態変換である「分子双安定性」と、(2) 多分子系が有する配向や配列の自由度に基づいた状態変換である「巨視的相転移」に大別される。本研究においては、上述の二つの異なる状態変換機構を同時に発現させる「同期変換」を示す分子集積体を構築し、その合成化学的研究並びに構造化学的及び熱力学的指針を得ることを目的としており、序論及び本論(六章)より構成される。

序論は、導入部分において、これまでの状態変換に関する研究について俯瞰し、分子双安定性と巨視的相転移の二通りの変換方法に基づいて独立的に展開されてきたことを述べている。さらに、本研究が目的とする「同期変換」について、上述の二つの変換方法を組み合わせる意義、期待される物性、及びその分子設計について詳述している。

第一章は、補助配位子としてアルキル長鎖を導入したビピリジル誘導体(*Cn*bpy))を用いた錯体 $[\text{Co}(\text{Cnbp})_2(\text{o-dioxolene})_2]$ の合成とその熱的な原子価互変異性現象及び結晶相転移について述べている。本研究では、本錯体が原子価互変異性現象と部分同期した結晶-結晶相転移を示すことを確認し、アルキル長鎖の導入により分子内で生じる配位子-金属間の電子移動と巨視的領域において生じる結晶相転移現象を強く結合させることが可能であることを示している。

第二章は、更なる柔軟な集合相の形成を促すため、補助配位子に含アルキル長鎖ピリジン(*Cn*Py)を有する $[\text{Co}(\text{CnPy})_2(\text{o-dioxolene})_2]$ の合成と構造並びに熱的な諸挙動について述べている。本研究では、原子価互変異性変換と同期した結晶の融解現象と液体からの結晶化現象を見いだした。また、本現象を熱力学的に解析することで、アルキル長鎖間の相互作用により得られる結晶中におけるエンタルピー的な寄与とアルキル鎖が有するエントロピー的な寄与の双方が同期発現の駆動力として働いていることを明らかとし、分子双安定性と巨視的な相転移を同期変換するための基本的戦略を示している。

第三章は、中心金属イオンとして、Mn イオンを用いた新規錯体 $[\text{Mn}(\text{CnPy})_2(\text{o-dioxolene})_2]$ の合成とその結晶構造並びに熱的挙動について述べている。これまで Mn を中心金属とした原子価互変異性錯体においては、協同現象が観測されていない一方、本研究では、 $[\text{Mn}^{\text{IV}}]$ 種と $[\text{Mn}^{\text{II/III}}]$ 種間の原子価互変異性変換と同期した協同的固液転移の発現に成功した。また、対応する Co 錯体が二つの原子価互変異性体のみを示すのに対し、Mn 錯体においては単一化合物中において $[\text{Mn}^{\text{IV}}]$ 種、 $[\text{Mn}^{\text{III}}]$ 種、及び $[\text{Mn}^{\text{II}}]$ 種の三安定状態を取るとも示している。

第四章は、水素結合ドナー部位となるエステル部位を修飾したピリジン(ester-Py)を用いた新規錯体 $[\text{Co}(\text{ester-Py})_2(o\text{-dioxolene})_2]$ の合成と、多形結晶を用いた原子価互変異性変換と固液相転移の同期現象の制御について述べている。この錯体は、熱力学的及び速度論的に安定な二つの結晶多形を示し、それぞれの多形において、異なる温度で融解と同期した原子価互変異性変換を示すことが確認された。更に本研究では、準安定多形が二重融解現象を示すばかりでなく、二重融解過程に生じる液体からの再結晶化と同期した逆原子価互変異性変換の発現を確認した。この現象は $\Delta S < 0$ の分子内変換を示すため通常分子単独では観測されないが、巨視的な相と強い相関を有する分子系において特異的に発現する現象であることを示している。

第五章では、原子価互変異性現象が光照射により発現することに着目し、極低温及び室温付近、室温以上の温度における光誘起原子価互変異性現象の発現とそれと同期した光誘起結晶-液体相転移について記述している。本研究では熱的に誘起される電子移動と同期した固固転移、固液転移に対し、非熱的な外場である光を用いた新現象発現を試み、 $[\text{Co}(\text{C12Py})_2(o\text{-dioxolene})_2](\text{C12Py} = 3,5\text{-didodecyloxy-pyridine})$ から得られた薄膜結晶試料に対し、単発のナノ秒パルスレーザーの照射により、室温及び 363 K において原子価互変異性現象と同期した結晶の融解誘起に初めて成功している。

第六章では、電気化学的に分子とマクロ相の状態変換を実現すべく設計した電子移動活性金属錯体液晶の合成と、液晶相における直接的な電気化学応答について述べている。更に本章においては、これまで溶液中あるいは固体中でのみ行われてきた電気化学的な分子状態変換を、協同的な集合場である液晶相で行うことを試みた。本研究では、カテコラート並びに含分岐鎖ビピリジルを有する平面性 Pt 錯体が室温で安定なヘキサゴナルカラムナール液晶相を形成することを明らかにし、液晶薄膜を作成し、世界で初めて液晶相における直接的な酸化還元反応の誘起に成功した。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、分子双安定性及び巨視的相転移を同期的に発現する、新たな分子性物質の状態変換方法に関する研究成果をまとめたものであり、同期変換の合目的な錯体分子の設計にはじまり、分子構造、集積構造と熱的相転移の同期－非同期性を明らかにすると共に非熱的な状態変換に関する研究について行っている。得られた主な成果は下記の通りである。

- 1) 同期変換を示す新規錯体分子の合理的な分子設計を提案し、実際に種々の化合物を合成することで、その有用性を実証した。具体的には、電子移動活性な *o*-dioxolene を配位子とする金属錯体に柔軟な集積構造を誘起するアルキル基を導入することにより、固体－液晶－液体を跨ぐ分子双安定性とマクロ相転移の同期発現に成功し、その有用性を示している。
- 2) 同期変換の発現原理を錯体化学、構造化学、及び熱力学的解析に基づき明らかにした。具体的には、分子双安定性に伴う熱力学量と実測値を比較検討することで、同期変換系においては、分子双安定性の抑制や巨視的相転移の促進を実現しうることを明らかとした。特に、この実験結果から、アルキル長鎖が示すエンタルピー的、及びエントロピー的寄与を明確にし、同期変換分子を設計しうることを見出している。
- 3) これまで報告されている双安定性分子において、従来は見いだし得なかった種々の新規現象を見出した。具体的には、電子移動と同期した結晶融解や結晶化、分子双安定性を伴う二重融解現象、及びその過程に見いだされる逆分子双安定性を見出した。通常の単独分子系では観測されない上述の新規現象は、分子状態と巨視的マクロ相が強い相関を有する本系において特異的に発現する現象であることを明らかとした。
- 4) 物質集団を非熱的に変換する手法について、新たな知見を得た。*o*-dioxolene 錯体が酸化還元及び光照射により電子状態の変換が可能であることを利用し、液晶場における初めての直接的酸化還元、さらには、光誘起電子移動に続く光融解という新しい現象の創出に成功した。

以上本論文は、これまでの双安定性の枠組みをさらに拡張し、新しい双安定性スキームである「同期変換」について体系的に論じている。その成果は今後の材料設計に関し基礎的な知見を得たものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。