

論文審査の結果の要旨

氏名 野元 邦治

本論文は4章と付録からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はビス（ピリジルピリミジン）銅(I)錯体における環反転挙動の性質、第3章はピリジルピリミジンの環反転制御による電子移動制御、第4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られている。従来の分子機械の開発の多くは、生体分子中におけるタンパク質の動きの模倣を背景として光や熱、電子などの刺激応答性とその動きに重点が置かれてきた。しかし近年では、分子デバイスを指向した開発が盛んになっており、分子機械を利用する上ではいかにして有用な仕事を引き出すかが重要となっている。本研究では、四配位銅錯体においては錯体中心の銅が一価の状態では四面体形が有利であり、二価の状態では平面四角形が有利であること、それらの構造変化の起こり易さを立体的に制御することでCu(II)/Cu(I)の酸化還元電位を変えられることに着目し、ピリミジン環の4位にメチル基が導入されたピリジルピリミジン配位子を用いることで構造変化と電位変化を単一分子内で達成させ、分子の構造によって電子移動が制御される単一分子系の構築を目指した。

第2章では置換メチル基の数と位置の異なるピリジルピリミジン配位子を用いて種々のビス（ピリジルピリミジン）銅(I)錯体を合成し、そのX線単結晶構造解析により分子構造を明らかにしている。さらに、ピリミジン環の反転が銅錯体に及ぼす影響と、ピリミジン環上のメチル基の置換位置の違いが環反転挙動にもたらす影響について、¹H NMR スペクトルおよびサイクリックボルタモグラムの温度変化から熱力学的パラメータを算出して、定量的に比較、検討している。その結果、それらの銅錯体においては、溶液中では環反転に由来する異性体が存在してそれらが相互に変換していること、およびその反転速度はメチル基の数や置換位置によって大きく異なることを明らかにしている。また、温度によって反転の速度を制御することで酸化還元電位が制御できることを示している。

第3章では第2章で得られた結果を踏まえ、環反転速度定数を小さくするために反転を阻害する嵩高いアントラセニル基を置換基として導入したフェナントロリン配位子を用いて新規に合成したピリジルピリミジン銅(I)錯体を利用し、ピリミジン環の環反転によって銅錯体の電子移動が制御される系の構築に関して述べている。アントラセンを導入することで反転が抑制され、温度によって反転のON/OFFがコントロール可能となったことを示すと共に、銅錯体における電子移動がピリミジンの環反転によりゲートされることを、この錯体を含む電気化学系の平衡電極電位の変化の大きさとその変化の時間スケールを定量的に評価して実証している。

第4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。また付録として構造解析結果などを記している。

以上、本論文はピリジルピリミジンの環反転を利用し、置換活性な銅(I)イオンと組み合わせることで構造によって電子移動が規制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構造による電子移動制御系の構築は、錯体化学の分野において基礎的な貢献をするだけでなく、有用な仕事を得られる新たな分子機械の開発の指針となり、ナノサイエンスに大きく貢献すると期待される。なお、本論文は久米晶子、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。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。