

論文審査の結果の要旨

氏名 梅木 哲史

本論文は4章からなり、第1章は研究の背景と目的、第2章はアゾベンゼン部位とビピリジン部位を有する環状配位子の合成とその物性、第3章は水酸基を導入したアゾ置換ビピリジン銅錯体を用いた光電応答のスイッチ、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記す。

第1章では研究の背景について述べている。人工分子機械において、既知の応答性を持つ分子モジュールを組み合わせる事で、目的とする応答性を持つ分子機械を作り上げることができる。そして、近年単一分子を扱う技術と分子設計技術の進歩により分子機械に対する注目が高まっている。そこで本研究では、新たな光電変換系を既知の分子モジュールを組み合わせる事による構築を行った。

第2章では、アゾベンゼン部位とビピリジン部位を有する環状配位子について行った研究について述べている。具体的にはまず、ビピリジン部位を2種類有する環状配位子と1個だけ有する環状配位子を合成した。そして、これらの環状配位子が可逆に光異性化することを示した。また、これらの環状配位子の銅に対する配位挙動を観測し、別の配位子がその内部を貫通して銅に配位できる柔軟性と大きさをこれらの環状配位子が有していることを示した。さらに、ビピリジン部位を2種類有する環状配位子を用いて異性化と配位子交換を連動させることが可能であることを示し、その結果、光電変換機能を持つ単一分子機械の構築が可能であることを示した。

第3章においては、水酸基を導入したアゾ置換ビピリジン銅錯体を用いて光電応答を酸塩基によりスイッチした結果について述べている。この銅錯体の水酸基の可逆な脱プロトン化とプロトン化、及びアゾベンゼン部位の可逆な光異性化が観測された。さらに、水酸基をプロトンセンサーとして働かせることでその光異性化を酸塩基によりオンオフすることに成功した。また、水酸基を導入したアゾ置換ビピリジン配位子とエトキシカルボニル基を導入したビピリジン配位子の銅に対する配位において平衡が成立した。この平衡は外部刺激により動かすことで光電応答に利用できる。また、この銅錯体は可逆な酸化還元を示し、その酸化還元電位は酸塩基に影響されなかった。さらに、その酸化還元電位はエトキシカルボニルビピリジン銅錯体のものと差があり、その差は光電応答に利用できる。そして、光電応答を酸塩基によりオンオフできる系をこの銅錯体を用いて実現し、その機構について考察した。

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。

以上、本論文では、光電変換機能を持つ単一分子機械の構築が可能であること、また光電応答の酸塩基によるスイッチに成功したことを記述している。本博士論文において示された新たな光電変換系の既知の分子モジュールの組み合わせによる構築は、錯体化学、電気化学、光化学の分野に基礎的な貢献をするのみならず電子構造が関与する機能分子化学の分野を大きく進展させると期待される。なお、本論文第2章は久米晶子、西原 寛との共同研究、3章は久米晶子、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および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。