

論文審査の結果の要旨

氏名 高良 祐亮

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 章は電極に固定した銅ピリミジン錯体の回轉異性化の電気化学解析、第 3 章は銅ピリミジン錯体の回轉異性化の単分子挙動の解明、第 4 章では 2 つの回轉子をもつ銅錯体の 2 段階の回轉挙動の解析、第 5 章は研究成果のまとめと今後の展望について述べている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章には、研究の背景と目的が記されている。走査型トンネル顕微鏡 (STM) は単分子のダイナミクスの可視化を可能にし、分子デバイス研究の発展につながった。より実用的な分子デバイスを構築するためには、小さな分子構造変化へのアクセスが重要となる。そこで本研究は非対称に置換されたピリジルピリミジンを配位子とする銅 1 価錯体の回轉異性化に着目し、そのピリミジン環の回轉の単分子観察を行った。まず錯体を金電極表面に固定し、電気化学解析によって表面で回轉が起こることを実証した。その上で個々の分子の回轉を、STM で導電性の変化として観測することに成功した。また銅錯体に 2 つの回轉部位を導入することで、2 段階の環回轉からなる 3 種の回轉異性体を実現し、その挙動を解析した。

第 2 章は金電極に固定された銅錯体の回轉挙動を、電気化学測定によって解析している。始めに新規銅 1 価錯体の合成と固定、表面への固定化が述べられている。この錯体系では銅中心の酸化還元によって、回轉異性化を誘起することができる。この特性により、酸化波と還元波に現れる 2 つの異性体の割合が異なるという結果から、確かに表面で回轉が起こり、さらにその速度は溶液中の 10 分の 1 程度にまで減速することを明らかとした。また電極電位を操作することによって回轉が制御できることも証明された。

第 3 章は単分子の回轉挙動の STM 観察について述べている。あらかじめ金表面上に形成させたヘキサチオール膜中に錯体分子を挿入することによって、錯体分子を表面に分散させ、STM による単分子の経時観察を行った。その結果、個々の分子の回轉を導電性の変化として観測することに成功した。また各分子はランダムな回轉異性化を示すが、全体としては熱力学的平衡に従っていることを明らかとした。

第 4 章は 2 つのピリミジン環から成るビピリミジンを配位子とする銅 1 価錯体が示す 2 段階の環回轉挙動について述べている。この錯体はそれぞれのピリミジン環の回轉に伴って 3 種類の異性体をもつ。NMR と電気化学測定はこれら 3 種の異性体が存在し、相互に変換していることを明らかとした。さらに詳細な解析から、回轉異性

化の各過程は、それぞれ速度論的、熱力学的パラメータが異なることを示した。このことは一方の環の回転が他方の環の回転挙動に影響することを示している。

第5章は以上の結果を総括し、今後の研究の展望を述べている。

以上、本論文は銅ピリミジン錯体の電気化学解析と単分子挙動について記述している。本博士論文が証明した、分子導電性の変化として観測可能な銅ピリミジン錯体の回転異性化は、より小さな分子内構造変化にアクセスする上で重要な設計指針の一つとなると考えられ、今後の分子デバイス研究の発展に寄与することが期待される。なお第2章と第3章は草本哲郎、神戸徹也、西川道弘、林幹大、Chun Ouyang、東康男、真島豊、久米晶子、西原寛との共同研究、第4章は草本哲郎、榊井達哉、西川道弘、久米晶子、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。