

氏名	劉紅玲
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第2904号
学位授与の日付	平成17年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Propelling Motion of Metal Complexes (金属錯体のプロペラ運動)
論文審査委員	教授 吉川 雄三 教授 小島 正明 教授 黒田 泰重

学位論文内容の要旨

The four isomers of tris-cobalt(III) complexes of *S*-2,3-diaminopropionic acid: Λ -*fac*, Δ -*fac*, Λ -*mer*, and Δ -*mer*-tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) and the four isomers of tris-cobalt(III) complexes of 2,2'-bipyridine-5-carboxylic acid: Λ -*fac*, Δ -*fac*, Λ -*mer*, and Δ -*mer*-tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)cobalt(III) ions were prepared for the first time in this study and effectively isolated by ion-exchange column chromatography on SP-Sephadex (C-25). The identification of the isomers is based upon the elution order of the complexes, the elemental analysis, the visible-ultraviolet spectra, the circular dichroism spectra, the ^{13}C -NMR spectra and X-ray structure analysis. The C_3 axes of symmetry and propeller structures were confirmed by X-ray structural analysis of the *fac*-isomers. In the present structure, three carboxyl groups were aligned at the same side with the C_3 axis of symmetry, whereas one of the carboxyl groups was aligned opposite to the other two in the *mer*-isomers.

The structure optimization and molecular dynamics (MD) simulations were performed on tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III), $[\text{Co}(\text{cbpy-H})_3]$ (cbpy-H= 2,2'-bipyridine-5-carboxylate anion), and *fac*-tris(*N*-phenyl-1,2-ethanediamine)cobalt(III) complexes by the use of AMBER 6 program. The results of MD simulations suggest that distinct propelling behavior can be obtained in the propeller-type complexes, *fac*-tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) and *fac*-tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)-cobalt(III) ions in the aqueous solution on IR irradiation.

The experimental evidence of the light-driven propelling and rotating motions observed in MD simulations have been made from the detection of the propelling motion that corresponds to circular dichroism spectral changes of the propeller-type complex, *fac*-tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) and *fac*-tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)cobalt(III) ions in an aqueous solution upon IR irradiation. These studies may help to accomplish light-driven motion of objects and ultimately guide us to constructing molecular engines and other smart functional materials, although the present systems are fairly primitive.

論文審査結果の要旨

原子・分子を組み上げるボトムアップのナノテクノロジーは科学に巨大な挑戦を与えました。それに応じて、近年、さまざまなナノテクノロジーデバイスに応用する可能性の有る **molecular system** が発展されました。本研究の目的は、**propeller-type** 金属錯体を用いて、**molecular device** を設計する。本論文では、まず分子動力学計算を用いて構造最適化とコンピューターシミュレーションを行って、*fac*-tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) と *fac*-tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)cobalt(III) のようなプロペラタイプ金属錯体が水溶液系において、光照射によって並進と回転機能をもつことが計算より示唆された。実験では、tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) と tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)cobalt(III) 錯体を合成し、それぞれ四種類の異性体の完全分離を行った。それらのうち、プロペラ型の Λ -*fac*-tris(*S*-2,3-diaminopropionato)cobalt(III) と Λ -*fac*-tris(5-carboxy-2,2'-bipyridine)cobalt(III) 錯体水溶液の赤外光を照射した状態での CD スペクトルを測定した。赤外光を照射していない状態での CD スペクトルと赤外光を照射した状態での CD スペクトルとを比較して、MD シミュレーションで得られたような錯体分子のプロペラ運動を実際に確認した。また、本研究の実験で官能基が C_3 軸上にある中心金属に対して同じ側にある、*fac* 異性体が、光の照射によってプロペラ運動を得るのに非常に重要であることを明らかにした。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士論文に値するものと認定し、学位を与えるのに充分であると認めた。