

論文審査の結果の要旨

氏名 眞田 千馬

分子機械は、分子への外部からの刺激(エネルギー)を任意の機械的な運動に変換する分子素子であり、2016年のノーベル化学賞に選ばれた分野である。小分子から生体分子まで、用いる材料に依存しナノからサブミクロンサイズの機械運動を実現する分子機械は今後のナノテクノロジーの発展において重要な役割を果たすと期待されている。しかしながら現在の、特に合成小分子を用いた分子機械の開発は、単独の機能を有する部品の合成が中心であり、さらなる発展のためには、開発した複数の分子機械を組み合わせより複雑な機械へと発展させていくことが重要となる。マクロな機械において動作部位間をつなぎ合わせる機能を持つ部品がいくつか挙げられるが、回転運動の伝搬、変換、制御を担う部品が歯車である。ナノサイズの分子機械において、複数の歯車状の分子がお互いに立体的、電子的な相互作用を用いて運動が相関するよう設計された分子のことを分子ギアシステムと呼ぶ。

本学位論文は全3章からなり、新規に設計された金属錯体型分子ギアシステムの構築・構造・運動挙動について研究したものである。

第1章では、序論として本研究の背景と目的が述べられている。1-1では分子回転子と分子ギアシステムのこれまでの研究について分子機械との関わりより説明している。ATP合成酵素に代表される生体分子機械に対し、マクロスコピックな機械要素をそのまま分子サイズにした合成分子機械は、制御容易な分子システムの構築に重要で絵あると考えられる。ギアは動作部位より取り出した回転運動を伝搬、制御するのに用いられる機械要素であり、分子ギアシステムが歯車としての機能を発揮するためには、多数の歯車を自在に配置する手法の確立が重要となる。しかしながら、これまでに報告された分子ギアシステムでは二つの歯車の距離や角度を変えた際の噛み合いについて研究したものが主であり、多数の歯車の配置の制御を目指したものは少ない。1-2では本研究でギア状分子として用いたトリプチセンについて述べている。トリプチセンが分子の回転運動を可視化するにあたり有用な置換基であることや、分子ギアのみならず、他の機械要素の構築においても汎用される分子であることが述べられている。1-3では金属錯体型分子機械について紹介している。以上を踏まえ、本論文は金属錯体を利用し、環状に歯車を配置した分子ギアシステムの構築を目的としている。

第2章では、ランタン型錯体を骨格とする分子ギアシステムの、軸配位子に依存した回転運動について述べている。2-1では序として、ランタン型ルテニウム二核錯体の構造および光化学的特徴、ならびにトリプチセンカルボン酸を用いた錯体化学の背景について紹介している。ランタン型錯体を用いることで錯体の軸配位子を用いた分子運動の

制御が可能になると期待される。2-2 では金属錯体型分子ギアシステムのデザインとしてメチル基を 6 個導入したヘキサメチルトリプチセンをギア分子として用いる戦略を述べている。回転運動の速度評価のために NMR の時間的尺度に適切な歯車状分子を、分析の簡素化のために環状配列の分子ギアシステムを設計した。2-3 ではヘキサトリプチセンカルボン酸を用いたランタン錯体型分子ギアシステムの合成と、錯体の軸配位子の交換反応、および得られた種々の錯体の結晶構造について議論している。X 線結晶構造解析により、分子ギアシステムの骨格が軸配位子に依存せず、四つの歯車が環状に配列していることを示した。また、軸配位子と歯車状分子の間に立体反発が存在し、反発が大きいほど軸配位子が離れ、傾いていることを示した。2-4 では可視吸収測定により、溶液中での軸配位子の影響を明らかにした。軸配位子の影響を受ける 500~600nm のピークのシフトの様子から、結晶構造と同様の立体反発が作用していることを示した。2-5 では溶液中の NMR 測定により、溶液中においても結晶構造と同様に、歯車が環状に配列した錯体構造を保持していることを示した。温度可変 NMR 測定により、分子ギアシステムの軸配位子ごとの熱力学パラメータを求めた。その比較から軸配位子の立体反発が歯車の回転障壁に影響を与えていることを示した。

第 3 章では、本研究の結論と今後の展望についてまとめている。ギアの滑り運動の評価を行うことで、運動のより詳細な回転運動の解析が可能になると考えられる。また、回転運動の評価ができた軸配位子にさらなる官能基変換を行うことで、回転運動に対する軸配位子の電子的なチューニングを施すことが可能になる。さらに、分子ギアシステムが四つのギア状分子を有していることから、複数のギア状分子が連動する様子を観測できれば、動力源と作動部位を連結する分子ギアシステムへと展開が可能である。

以上のように、本博士論文は (1) ランタン型錯体を骨格中に有する環状分子ギアシステムを構築し、分子運動を観測できる適切な分子デザインを提案したこと、(2) 本分子ギアシステムの回転が軸配位子の立体的要因により制御されていることを明らかにした。いずれも理学の発展に大いに貢献するものである。なお、本論文第 2 章は、他の複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察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) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。