

論文審査の結果の要旨

氏名 山田 諒

歯車による回転運動の伝搬は、現実の機械を構築する上で不可欠な構成要素であり、トルクや回転方向の変換といった運動の調整にも役立っている。同様の構造を有する分子を構築することは、高度に機能化された分子機械を創出する上で重要な意義を持つ。

本学位論文は全3章からなり、六連結トリプチセン分子歯車システムの設計と合成、その構造と運動挙動の評価、さらに金属と錯体形成することによる運動の制御について述べている。

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。分子歯車システムの構築は、分子回転運動を制御可能なシステムの基盤として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ことが期待される。一方で、これまでの分子歯車システムの研究では二つの歯車の相対的な噛み合いについて議論したものがほとんどであり、三つ以上の歯車を噛み合わせた分子構造の報告例は限られている。これは、歯車の数が増えるにしたがって、分子設計・合成、および運動の解析が困難となるためである。本研究は、ベンゼン環の周囲に六つのトリプチセン歯車を環状配列し、その構造と運動について評価することを目的とした。トリプチセンは剛直な骨格と高い対称性を併せ持つ、分子サイズの歯車として適した分子である。歯車システムの運動伝搬効率を評価するために、二価のルテニウム錯体とトリプチセン歯車部位との錯体形成を行い、全体の分子運動が局所的に阻害されるかどうか調べられている。その運動の阻害刺激が歯車の機械的な噛み合いを介して系全体に伝搬することを示すことにより、歯車のかみ合いを介した刺激の運動伝搬が定量評価された。

第2章は、六連結トリプチセン歯車システムの設計と合成、その運動の評価と制御について述べている。目的化合物は、二置換アルキンの三量化反応により六置換ベンゼン骨格を構築する戦略により、短工程かつ高収率で合成された。長鎖アルコキシ基を分子に導入することにより、化合物の溶解性が向上したことが、目的化合物の高効率合成が達成されたと考えられた。得られた化合物の構造は、各種 NMR 測定や単結晶 X 線構造解析により決定され、トリプチセン歯車がきつく噛み合った構造が支持された。温度可変 NMR を測定し、二状態間交換モデルによるシミュレーション解析を行うことにより、各温度における溶液中での

回転速度が見積もられた。得られた結果を Eyring プロットすることにより、運動の活性化パラメーターが算出され、他の研究例と比較した上で考察が行われている。得られたギア分子を RuCp*錯体 (Cp*:ペンタメチルシクロペンタジエニル) と錯体形成させることにより、1:1 錯体を単離し、各種 NMR 測定や ESI-TOF 質量分析により化合物の同定を行った。NMR 測定の結果、スペクトル形状が複雑化しており、RuCp*は中心のベンゼン環ではなく、周囲のトリプチセンとアレーン錯体を形成していることが示された。RuCp*錯体の大きな立体障害によって、錯体が付加したトリプチセン歯車はその回転運動が NMR のタイムスケールと比較して非常に遅くなっていることが明らかにされた。このことは、ルテニウム錯体の結合が歯車の噛み合いを介して分子全体の運動に影響を及ぼし、RuCp*が付加したトリプチセン歯車とは直接隣り合っていない歯車の回転速度も低下していることが示唆された。同時に、ギア滑り運動の存在により運動の伝搬効率が低下していることが明らかにされた。

第3章は、本研究の結論および今後の課題と展望について述べている。今後の課題としてはまず、ギア滑り運動のより定量的な評価が挙げられる。隣り合う二つのトリプチセンに対して置換基を導入することにより位相異性体を生じさせ、その異性体間の交換速度を見積もることによって、ギア滑り運動を評価できると考えられる。また、ルテニウム錯体との錯体形成の結果により、見かけの構造に反してギア滑り運動がかなりの頻度で生じていることが示唆された。今後はトリプチセン歯車の羽根の大きさを拡張することにより、より効率的なギア運動の達成が見込まれる。他にも窒素原子等のヘテロ原子を分子に導入することによって、金属イオンの添加を刺激とするクラッチシステム等が構築できる可能性があり、歯車システムのより高度な機能化が期待される。

以上、本研究の成果より分子歯車システムの制御に関する有用な知見が得られ、今後は分子モーター等の研究と組み合わせることにより、外部刺激に応答して運動を出力できるような、高度な分子機械の構築へと研究が発展することが期待される。すなわち、本研究により今後の分子機械の発展に寄与する独創性および発展性の高い成果が得られたと認められる。なお、本論文第2章は、塩谷光彦・城始勇・宇部仁士・佐藤寛泰・石田純一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および検証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と認める。