

## 審査の結果の要旨

氏名 村岡 貴博

「合成分子で機械を作る」という研究が、生体内で活躍している蛋白質の機能発現機構の解明やその模倣などと関連して注目されている。同様の試みは既になされており、光異性化反応を行うアゾベンゼンやリング部位がスライド運動を行うロタキサンなどが合成分子機械の代表的な例として知られている。しかしながらこれまでの合成分子機械の動きは、いずれも並進運動や回転運動のような単純なものであり、「機械」と呼ぶには程遠いのが現状であった。本論文では、機械の基本的な動作原理である動きの変換、及び伝達という機構に着目しそれを合成分子機械にも応用することで、より複雑で自在な動きを実現することを目的とした研究について述べている。

序論では、まず過去に報告された主な合成分子機械について述べている。さらに身の回りの機械や生体分子機械との比較からそれらに利用されている動きの変換と伝達というプロセスに着目し、それを合成分子機械設計にも適用する、というコンセプトを打ち出している。このコンセプトをデモンストレーションする具体的な分子として、光応答性の伸縮運動を行うアゾベンゼンを駆動部位とし、ベアリングとして働くフェロセンを組み合わせた分子を提示し、伸縮運動が回転運動へと変換されることでハサミのような動きを実現できることを示している。さらにゲスト分子を捕まえる部位をその刃の部分に導入することで、配位結合を介して分子間での動きの伝達も行える可能性を明示している。

第1章では、アゾベンゼンとテトラアリアルフェロセンを組み合わせた「キラル分子ハサミ」について、その構造と動きを詳細に調べている。X線結晶構造解析やDFT計算により分子ハサミのトランス体・シス体の構造を求めており、ハサミの刃に相当する、フェロセンに結合した2つのフェニル基がそれぞれ閉じた構造、開いた構造であると述べている。キラル分子ハサミのエナンチオマーを用い、紫外可視吸収スペクトル・円二色性スペクトルによりその光反応挙動を調べており、紫外光・可視光に応じて分子ハサミのアゾベンゼン部分がシス・トランス異性化を行い、それによりフェロセン部分の構造変化が起きていることを示している。さらに<sup>1</sup>H NMRスペクトルを用いて構造変化について詳細に調べており、特にフェロセン周りのフェニル基やフェニレン基上のプロトンシグナルのケミカルシフトの変化から、実際に計算で求められた構造変化、つまりハサミのような刃の開閉運動を実現できたと結論している。これにより、動きの変換機構を合成分子機械に初めて適用し、その有効性を示している。

第2章では、第1章で開発に成功した分子ハサミの刃の部分に、ゲスト分子を捕まえる部品として亜鉛ポルフィリンを2つ導入した新たな分子機械「キラル分子ペダル」を合成し、そのハサミのような開閉運動を配位結合を介してゲスト分子に伝達する系の構築について述べている。ゲスト分子として4,4'-ビソキノリンを用い、分子ペダルとの複合化挙動、及びその複合体の構造変化について、紫外可視吸収スペクトル・円二色性スペクトルを用いて詳細に調べている。また非共有結合を介して動きの伝達を議論する上で問題となるゲストの解離についても検討しており、光反応に比べゲストの解離過程は10万倍近く遅いことから、解離する前にゲスト分子の構造変化が起きている、つまり動きが直接伝わっていることを明らかにしている。超分子相互作用を利用して動きを伝達できるということは、動きの遠距離操作や大きな分子機械の開発を可能とすることを意味し、そのための土台を築いた本研究は大変意義深い。

第3章では、分子ハサミに対して光だけでなく酸化還元的刺激を併用することで、紫外光だけで分子ハサミを可逆的に動作させることに成功している。分子ハサミが、酸化還元活性なフェロセン部位を有していることに着目し、その酸化状態において、紫外光照射でアゾベンゼン部分が通常とは逆のシス体からトランス体へ異性化することを活かし、単一光での可逆的な動作を実現している。

第4章では、セルフロック機構という新たな動作原理を持つ分子ローターについて述べられている。ローター分子は、分子内で配位結合を形成可能な亜鉛ポルフィリンとアニリン部位を有しているが、シス体のビスピリジルエチレンが共存する場合、それらは複合化しローター分子の分子内配位は形成されない。ここに可視光を当てビスピリジルエチレンをトランス体へと異性化させると、それらは解離し、引き続いてローター分子が自動的に分子内配位結合を形成する。この過程がセルフロック機構であり、これにより回転運動を制御できることを報告している。

第5章では、X線結晶構造解析による面不斉を有するテトラアリアルフェロセンの絶対配置決定について述べられている。絶対配置既知のカンファースルホン酸を導入した光学活性なフェロセン化合物について結晶構造解析を行うことにより、そのフェロセン部分の絶対配置を決定している。その化合物を鍵として一連の関連化合物の合成を進めることで、本論文で登場する全ての分子機械の絶対配置決定、およびそれらの円二色性スペクトルとの関係づけに成功している。今後分子機械のビルディングブロックや機能性材料のキユニットとしての応用が期待される光学活性な1,1',3,3'-四置換フェロセンの絶対配置決定に成功したのは本研究が初めてであり、その意義は大きい。

以上、本論文では、動きの変換と伝達という機構を初めて合成分子機械で実現し、その有効性が示されている。これにより、分子機械の動きのバリエーションが飛躍的に広がると考えられ、現状として動きの制御のみにとどまっている分子機械の研究において、その機能化などといった今後の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。