

# 論文審査の結果の要旨

氏名 奥野 絵里香

マクロの世界の機械は、特定の運動モードにより、対象物を運んだり、力を加えて変形したり、物理的な仕事を行うことが可能である。近年、ナノメートルサイズの「分子機械」の合成と機能化に関する多くの研究がなされてきた。実際に働く分子機械を構築するためには、分子機械の生み出す運動の種類、方向、速度、位置やタイミングを精密に制御する必要がある。マクロな機械や生体内の分子機械においては、様々な動作部品や制御装置を組み合わせることで、運動様式の種類、方向、速度などを望みの形に変換し、位置やタイミングを制御することが可能である。これらの運動のメカニズムは、分子レベルのアプローチを行う上で様々なヒントを与える。本研究では、未だかつて実現されていなかった分子レベルの回転運動と並進運動の相互変換に着目した。具体的には、マクロな機械部品であるクランク機構に着目し、クランク型の分子を設計・合成した。分子クランクの構造および運動機能について、各種分光法により解析し、分子内の回転運動と並進運動の相関について議論した。

本論文は全4章から成り、第1章においてはマクロな人工機械や生体分子機械と既存の分子運動素子を比較することにより、複数の運動部品の連携による運動変換について考察し、本研究の目的および研究計画の概要を述べた。

第2章においては、分子クランクのコンセプト、デザインおよび合成について述べた。クランク機構とはピストンエンジン等に見られるように、回転部位と並進部位がコネクションロッドにより直接連結されることで、一回転と一往復が対応して回転／並進の相互変換を行う機械部品である。分子クランクのデザインとして、回転運動部位には三つの銀イオンと二枚のディスク状配位子から成るサンドイッチ型の分子ボールベアリング錯体を、並進運動部位にはダンベル型の分子が環状のクラウンエーテル分子に貫通したロタキサンを用いることにした。デザイン1~3までの3種類の分子構造に基づき検討を行い、ロタキサンの貫入構造の合成法、二種類の運動の伝達効率を高めるための各運動部位の連結方法、NMR分光法を用いた運動解析の簡便化などの観点から、デザイン3による分子クランク[Ag<sub>3</sub>1·2]<sup>3+</sup>が最も優れたものと判断し、その合成を達成した。この分子クランクは、NMRのシグナルの解析が比較的容易で、詳細な運動解析が可能であった。

第3章では、この分子クランクの分子内運動相関について議論した。合成した分子

クラック[Ag<sub>3</sub>1·2]<sup>3+</sup>において、回転運動部位と並進運動部位が連動しているかどうかを調べるため、NMR 測定を用いた運動解析を行った。温度可変 NMR 測定では、回転運動部位と並進運動部位ともに温度依存性を示し、分子内の回転および並進運動が示唆された。また、それぞれの運動部位の運動速度は、それぞれの部位の切り抜き構造である単独の回転運動部位および並進運動部位のモデル分子と比較すると、両運動の速度がそれぞれ遅くなったことから、二つの運動部位が連結されたことによる効果が明らかになった。続いて、ロタキサン上の並進運動の範囲を調べると、切り抜き構造である並進運動モデル分子の場合は、ダンベル型軸分子の末端まで自由に運動していたのに対し、分子クラックの場合は、並進運動の範囲が制限され、回転部位の運動により末端のダンベル部位から遠い範囲のみに運動が制限されていることがわかった。このことから、回転運動部位の形成が並進運動範囲に大きく影響していることが明らかとなった。さらに、環状分子とダンベル型分子の間にイオン・双極子相互作用部位を導入することで、並進運動を抑制した場合、回転運動も極度に遅くなり抑制されていることが明らかとなった。これらの結果から、並進運動部位の可動性が回転運動の誘起にも必須であることがわかり、これらの異なる二つの運動の相関が明らかとなった。

第4章では、本論文の総括と、今後の展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、回転および並進という異なる二種類の運動モードを一つの分子の中に導入した分子クラックの合成法を確立し、分子内の二つの分子運動を相関させることに成功した。このような運動変換素子の構築は、分子機械の新しい運動モードの発現を可能とし、今後の機能性分子システムの大きな発展を促し、理学の発展に大いに貢献するものである。よって、博士（理学）取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。なお、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、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。