

氏名	永井 瑛
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第10613号
学位授与年月日	令和5年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	環状ビフルオレニリデン多量体の構造的特徴と動的特性に関する研究
主査	筑波大学 教授(連係大学院) 博士(工学) 竹内 正之
副査	筑波大学 教授(連係大学院) 博士(工学) 内藤 昌信
副査	筑波大学 教授(連係大学院) 博士(工学) 荏原 充宏
副査	筑波大学 准教授 博士(理学) 桑原 純平

論文の要旨

巨視的な機械要素を分子の世界で再現しようとする分子マシン研究は、有機合成化学、生物有機化学、超分子化学だけでなく高度なナノテクノロジーを象徴する学際研究分野の一つとして注目を集めている。特に人工分子マシン分野では、模倣する巨視的な機械を抽象化し、その機能単位を抽出して同様の形状を分子で再現する試みが多い。しかしながら、機械要素を分子の世界で再現し所望の動的特性を引き出すことと分子の柔らかさや滑らかさなどといった特徴との間には、いまだ隘路が存在している。本博士論文では、動的なユニットを有する大環状分子に着目し、類似の骨格を有する分子の対比から、リンク機構に頻繁に用いられている Kutzbach-Grübler 方程式と分子の動的特性の関連が議論されている。動的なユニットには熱的な異性化が可能なことを踏まえ、立体的に混み合った炭素-炭素二重結合を有する化合物の一種である 9,9'-ビフルオレニリデン (BF) 骨格を基体とする分子が利用されている。BF は骨格の中心に二重結合を有する多環芳香族炭化水素化合物の一種であり、その混み合った構造により中心の二重結合はねじれた構造を有する。このねじれにより 2,2'-二置換 BF は *E/Z*、および *R/S* 異性により 4 種類の異性体が存在し、これらの異性体が互いに低い活性化障壁で相互に熱的に異性化する特徴が上手く利用できる。

第 2 章では BF ユニットが直接連結した環状三量体 CBF3 が合成され、その動的特性が詳細に議論されている。CBF3 は BF ユニットのねじれの向きに由来したキラリティーを有しており、そのラセミ化挙動からその動的挙動が詳細に議論されている。CBF3 はラセミ化の前後で BF ユニットの相対配置が入れ替わることで DFT 計算により示された。EXSY 測定結果は BF ユニットの交換が起こっていること支持しており、DFT 計算により明らかとなったラセミ化機構と矛盾がない事が示された。

第 3 章では、より物理的に距離の離れた動的なユニットの間での動力伝達に着目し、フェニレンリンカーを導入した環状三量体 P1CBF3 が合成されている。P1CBF3 の溶液中での構造は CBF3 とは異なり、構成する BF ユニットが全て Z 体である事を低温での NOESY 測定から明らかとしている。また、NMR 測定

から観測されたブロードなピークをシミュレーションすることにより、ラセミ化の速度定数および熱力学パラメータが算出され、CBF3と比較することで議論が行われている。

第4章では分岐構造を有するBFの環状三量体Yが合成され、その動的特性が検討されている。Yについても光学分割が行われ、円偏光二色性スペクトル強度の減衰からラセミ化の速度定数、熱力学パラメータが算出されている。Yは各種分光測定やDFT計算から分子内の各BFユニットは独立性が高く、互いに影響をほとんど及ぼさない事が示された。

第5章ではそれまでの結果を総括し、構造的な違いと動的特性との関係性をKutzbach-Grübler方程式と結びつけて議論し、本研究の将来展望についても述べている。

審 査 の 要 旨

[批評]

巨視的な機械要素を分子の世界で再現しようとする分子マシン研究に関して、工学分野で利用されるリンク機構の考え方を取り入れることで、分子の動的特性の本質的な理解を行おうとする研究となっている。その目的のために制限された動的特性を持つ分子を骨格とした環状化合物が合成され、詳細に検討がなされている。第2章ではBFユニットが直接単結合で連結した構造をもつ環状三量体が合成され、その動的特性がNMRスペクトル解析、円偏光二色性スペクトル解析、理論計算結果から議論されている。本化合物ではラセミ化の進行に伴い、遠位ユニットにその動的挙動が逐次的に伝搬することが示されている。第3章では、空間的に離れたユニット間における動的挙動の伝搬について検討するために、フェニレンリンカーをBFユニット間に導入した環状三量体を合成し、その動的特性がリンカーで大きく異なることが見出されている。第4章では、分岐構造の存在による動的挙動の伝搬様式の変化を検討するために、第2章で合成された分子とは異なるグラフ構造を有する環状三量体が合成されている。その動的挙動はNMRスペクトル解析、円偏光二色性スペクトル解析、理論計算から議論され、その動的挙動が分岐構造により異なることが明らかとしている。第5章ではそれまでの結果を総括し、構造的な違いと動的特性との関係性をKutzbach-Grübler方程式と結びつけて議論され、本研究の将来展望についても述べられている。以上、本博士論文では、精密な分子デザインに基づいて合成された分子の機械的要素と動的特性との相関についてリンク機構の概念を交えて詳細に議論されており、有機合成化学分野、超分子化学分野、有機材料科学分野の発展に大きく寄与するものであると認めた。以上の評価結果から、本学位論文の成果は、博士(工学)を授与するに十分なものと判断する。

〔最終試験結果〕

令和5年2月13日、数理物質科学研究科学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。