

氏名(本籍)	おおぎ そういちろう 大 城 宗一郎 (福 岡 県)			
学位の種類	博 士 (工 学)			
学位記番号	博 甲 第 5646 号			
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 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	有機分子の動的構造変化を利用する機能性材料の創成に関する研究			
主	査	筑波大学教授	博士(工学)	青 柳 隆 夫
副	査	筑波大学教授	理学博士	市 川 淳 士
副	査	筑波大学准教授	博士(工学)	樋 口 昌 芳
副	査	筑波大学准教授	博士(工学)	竹 内 正 之
副	査	崇城大学教授	工学博士	新 海 征 治

論 文 の 内 容 の 要 旨

熱エネルギーによって分子間力が弱まった状態、例えば気体や液体中では、分子は四方八方に動き回り、衝突し合っている。このような環境下における一分子の不規則な動的特性は、回転、並進、振動、大振幅振動が混ざり合うことで発現される。触媒反応などを含む新規合成法の開発により、動きの種類が限定された有機分子(分子ローター、カテナン、ロタキサン、分子モーターなど)を創り出すことができるようになり、種々のスペクトル測定装置や顕微鏡の発達に伴い、分子レベルにおける動的挙動の評価法が確立され続けている。また、比較的弱い相互作用や可逆反応を利用することで、外部刺激により分子運動を操作することも実現可能となってきた。不規則な運動から有用性の高い動的特性を引き出し、外部刺激によって分子運動を操作することは、外部に対して仕事をする分子マシンや、新規特性を発現する機能性分子の創成に向けた重要な研究分野であり、分子レベルの可動式接続部品やスイッチ、記憶素子などの応用研究に繋がると考えられる。これまで、単一種の動的特性を対象とした評価法や制御法が確立されてきたが、今後は、複数の動体間における運動情報伝達機構の解明や、分子運動と物理化学特性の関係について理解を深めることが重要となる。このような背景のもと、本論文では有機分子の動的特性に着目し、その機能化を目指した。第2章、第3章では、分子の動きの伝達・変換という機構を意識した分子マシンの創製を中心課題とした。また、第4章、第5章では、巨視的な材料と有機分子との間の大きなスケール比を超えて、運動量を伝達することが可能な機能性材料を開発し、分子の動きと物理化学特性をリンクさせる新たなコンセプトの確立を中心課題とした。その成果を以下に纏める。

第1章では、本論文の研究背景として、分子の並進、回転運動が外部刺激によって制御された分子マシンや、複数の動的分子パーツの組み合わせから成る分子マシンの研究例、分子スケールの運動を自己組織化システムの利用により巨視的な運動へと拡張させた研究例、分子の動的構造変化に伴って物性が変化する機能性分子素子に関する研究例について説明を行い、本論文の研究目的、および構成を纏めた。

第2章では、有機分子と金属イオンから構成される分子ローターを用い、回転情報を伝達する分子マシンの創成を中心課題とした。化学的刺激によって回転速度を変化させることが可能なダブルデッカー型ポル

フィリンランタン (III) 錯体 (LaDD) と、速い回転速度をもつポルフィリンロジウム (III) 錯体ローターを組み合わせ、ベベルギア型分子を合成した。核磁気共鳴分光法を用い、ポルフィリン回転子におけるプロトン周囲の電子雲の変化を追跡することで、異種回転子の回転挙動を同時に追跡することに成功した。その結果、立体的な相互作用によって両者の歯が噛み合い、同等の活性化エネルギーをもって回転動作が同調することを見出した。また、プロトン1個の脱離によって生じる LaDD 部位の構造変化によって、回転子間に働く立体的な相互作用が制御され、回転動作の同調-非同調の切り替えが可能であることを明らかにした。ベベルギア型分子において、2枚のポルフィリン回転子は垂直な位置関係にあるため、例えば横方向の回転運動を縦方向の回転運動へと切り替えることができる。この特徴を活かすことで、運動方向の次元が拡張された分子マシンの創成が可能となる。

第3章では、LaDDとポルフィリンロジウム (III) 錯体ローターを1対2の比で連結させた、3枚の回転子から構成される超分子ローターを合成した。回転子の配置を変えることにより、回転情報の伝達方向を水平、もしくは垂直方向へと制御することに成功した。また、化学的刺激によって LaDD の回転速度を変化させたとき、ポルフィリンロジウム (III) 錯体ローターが独立して回転運動し始める超分子ローターと、回転挙動が同調し続ける超分子ローターの2種類が存在することを明らかにした。前者は同調-非同調の切り替えが可能な超分子ローターとして機能し、後者はまさに分子ギアとして機能することを見出した。このような動的特性の相違は回転子の配置の違いに由来するものであり、回転子間に働く立体的な相互作用は分子構造に大きく依存することを明らかにした。立体的な相互作用は、歯と歯を接近させて噛み合わせながらも、回転運動という動的特性を保持させる上で有用な相互作用である。分子運動の伝達・変換機構を担う立体的な相互作用について知見を得ることにより、ATP合成酵素などの生体分子集合体における、動体間の相互作用の解明にも拍車が掛かると考えられる。

第4章では、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) が起こる組み合わせとして、5,5'-ジフェニル-2,2'-ピコフェン誘導体 (ドナー性分子) とポルフィリン (アクセプター性分子) から構成される機能性分子を合成した。続いて、共有結合を介してポリシロキサンネットワークに機能性分子を導入し、エラストマーフィルムを作製した。色素分子に偏光を照射したとき、吸収遷移双極子の方向に依存して吸光度が変化することに着目し、引っ張り応力を与えたときのドナーとアクセプター間の相対的な位置の変化を、吸収スペクトル測定にて評価した。その結果、エラストマーフィルムを引き伸ばしたとき、機能性分子におけるドナーおよびアクセプター性分子の遷移双極子は互いに垂直な位置関係となるように配向していることが示された。また、FRETの効率が遷移双極子の配向度に依存することから、機能性分子の構造変化に伴って、物理化学特性 (集光性機能) が変化することを見出した。高分子材料と巨視的な力学入力を利用した分子内運動の制御法を用い、分子構造の分布を特定の構造へと偏らせることで、機能性分子の物理化学特性を切り替えることに成功した。

第5章では、高分子の立体構造変化に伴って物性が劇的に変化する機能性高分子の創成を中心課題とした。FRETが起こる組み合わせのドナー、アクセプター性分子をモノマーとして用い、交互共重合体の設計および合成を行った。光化学特性評価および理論的考察より、アクセプター部位の吸収遷移双極子に対するドナー部位の蛍光遷移双極子の配向度変化、つまり、高分子の立体構造変化と連動して FRET の効率が変化することが示された。本章で合成した機能性高分子は、ドナーおよびアクセプター部位の遷移双極子が高分子主鎖軸に対して平行および垂直方向に配向している。従って、機能性高分子の立体構造をランダムコイル状構造から直線上に伸びた構造へと制御することで、発光色を赤色から青色へと切り替え可能となる。このように特殊な構造をした高分子を利用することで、新たな立体構造制御法の確立や、高分子の構造変化を利用する新奇機能性材料の開発への応用が期待される。

以上本論文では、有機分子の動的構造変化に着目した機能性材料の開発を行い、立体的な相互作用が協同

動的な動的特性を発現させる上で有用であること示し、動的特性と物理化学特性をリンクさせることに成功した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

分子レベルの可動式接続部品やスイッチ、記憶素子などの応用研究に向けて、単一種の動的特性を対象とした評価法や制御法が確立されてきたが、複数の動体間における運動情報伝達機構の解明や、分子運動と物理化学特性の相関について理解を深めることが求められる。著者は、複数の異種分子ローターから構成される超分子ローターを合成し、立体的な相互作用が、協動的な動的特性を発現させる上で有用であること明らかとした。また、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) が起こるドナー、アクセプター性分子を用いて新たな機能性色素分子を合成し、巨視的な力学入力を利用した分子の動的構造制御法を確立することで、構造変化と物理化学特性変化を相関付けることに成功した。有機分子の動的構造変化に着目した機能性材料の創成に関する研究成果は、今後のこの分野の展開に寄与するものと考えられる。

よって、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。