

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名	石津 友希
学位	博士 (理学)
学位記番号	新大院博 (理) 第 464 号
学位授与の日付	令和3年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
博士論文名	Synthesis and Structure of [2]-, [3]-, and Handcuff Crown Ether/Ammonium Catenanes (クラウンエーテル/アンモニウム塩型[2]-, [3]-, 及び Handcuff カテナンの合成と構造)
論文審査委員	主査 教授・長谷川 英悦 副査 教授・俣野 善博 副査 教授・鈴木 敏夫 副査 准教授・岩本 啓

博士論文の要旨

本論文は「Synthesis and Structure of [2]-, [3]-, and Handcuff Crown Ether/Ammonium Catenanes (クラウンエーテル/アンモニウム塩型[2]-, [3]-, 及びHandcuffカテナンの合成と構造)」と題し、カテナンの立体化学に関する知見の収集を目的に実施された研究の結果が英文で記述され、全六章より構成されている。

第一章「General Introduction」では、カテナンが複数の環状分子が連結した鎖状の集合体であり、共有結合とは異なる機械的結合と呼ばれる化学結合で結合していること、またこの機械的結合により、従来の分子にはない立体化学と機能が発現することについて、これまでの研究例に基づき解説している。これらの背景を踏まえて、カテナンに固有の構造に関する本研究の意義、目的、実験計画について論述している。

第二章「Optical Resolution of Topologically Chiral [2]Catenane」では、2つの環状分子で構成される[2]カテナンの分子不斉 (トポロジカルキラリティー) に焦点を当てた実験結果と考察が記述されている。2つの環状分子が機械的結合で連結することによって生じる鏡像異性体に、光学活性な不斉補助基を導入してジアステレオマーとし、分離・精製を達成している。分子構造の違いが分離・精製に与える影響について考察し、本手法がトポロジカルキラリティーの分離・精製の新手法となる可能性を示している。

第三章「The Behavior of [3]Catenane as a Tweezer-Like Host Molecule」では、3つの環状分子からなる[3]カテナンの合成と、その基本的な構造に関する実験の結果と考察が記述されている。合成した[3]カテナンの核磁気共鳴装置、および X 線結晶構造解析装置を用いた測定・解析結果から、外側の環状分子同士が分子内相互作用をしていることを明らかにした。さらに、外部からの刺激に応答して、その環状分子間の相互作用が無くなり、外側の環状分子の回転運動を誘発することを、等温滴定カロリメトリーを用いた測定・解析から示した。

第四章「Translational Isomerization of N-Sulfonylated [3]Catenanes」では、[3]カテナンの外側の環状分子の並進運動に基づく相対的配置の交換に関する実験の結果と考察が記述されている。合成した[3]カテナンが環状分子の並進運動に基づいて異性化する様子を、

核磁気共鳴装置を用いて追跡し、その異性化の活性化エネルギーと熱力学パラメーターを求め、外側の環状分子同士に働く分子内相互作用が、異性化に影響を及ぼしていることが明らかにした。

第五章「Circumrotation Isomer Switching of [3]Catenanes by Guest Molecules」では、[3]カテナンの外側の環状分子の回転運動に基づく相対的配置の交換に関する実験の結果と考察が記述されている。合成した[3]カテナンが、外部からの刺激に応じて外側の環状分子同士に働く分子内相互作用が変化し、環状分子の回転運動を伴って構造変化することを、核磁気共鳴装置を用いて明らかにした。

第六章「Conclusion」では、第二章から第五章の内容について総括し、その成果に対する評価を行っている。さらに、本研究の将来展望と今後の検討課題について提案している。

## 審査結果の要旨

カテナンは複数の環状分子同士が互いに貫通しあった構造を持つ分子である。カテナンは分子を形作っている環状分子が非共有結合（機械的結合）で連結しているため、環状分子が自由に並進・回転運動することができる。カテナンに見られるこの大きな運動性は従来の共有結合だけからなる有機分子には無く、この運動性を利用したナノスケールの分子デバイスや分子スイッチへの展開、また新規な材料としての応用が期待されている。本研究は、カテナンの立体化学に関する諸課題に取り組んだものであり、カテナンの機能開発に向けた基礎的研究に位置づけられる。

2つの環状分子が機械的結合で連結すると、機械的結合の組み方から不斉が生じ、鏡像異性体となる。従来の分子の不斉とは異なるこのような分子不斉を、トポロジカルキラリティーと言う。トポロジカルキラリティーは、高い運動性を持ち、ラセミ化しないなど、従来の分子にはない性質を有する新たな不斉源として注目されている。しかしそのような不斉分子の分離・精製が困難なため、研究例は限られていた。本研究では、光学活性な不斉補助基を導入、ジアステレオマーとし、分離・精製を行う手法（ジアステレオマー法）を提案し、その実用性を示した。また分子構造の違いが分離・精製に与える影響について検証し、本手法がトポロジカルキラリティーの分離・精製の新手法となる可能性を示した。

3つの環状分子からなる[3]カテナンは、複数の外部刺激に応じて多段階で応答する高次複合刺激応答分子システムや、複数の相互作用部位を集約的に配置した特異的分子認識システムの構築が期待できるにも関わらず、合成が困難であるため、その研究例は限られていた。本研究では、核磁気共鳴装置、X線結晶構造解析装置、および等温滴定カロリメトリーを用いた測定・解析から[3]カテナンの並進運動、回転運動を明らかにし、外側の環状分子同士で形成する分子内相互作用が、この運動に影響を及ぼしていることを示した。また外部からの刺激に応じて、並進運動、回転運動が変化することを明らかにし、分子スイッチとなる可能性を示した。

本研究は、カテナンの立体化学・運動性に関する基礎的知見の収集に大いに貢献した。さらに波及効果として、カテナンを用いた新規機能性物質の創生が期待できる。

よって、本論文は博士（理学）の博士論文として十分であると認定した。