

審査の結果の要旨

氏名 山岸 洋

第一章では、まず数ナノメートルの空隙が有する特異な化学的特性を説明した後、そういった微細孔を有する材料の代表的な合成法について紹介している。さらにそれら微細孔を有する材料の中から、特にナノチューブおよび結晶性固体に着目し、現在に至るまでに確立されてきたそれぞれの合成方法、得られた構造体の特異な物性について解説したのち、それら手法を用いた発展型の新規材料系の合成・解析として本研究を位置づけている。

第二章では、高い対称性を有するリングから成るらせん構造の合成および物性について述べている。ピリジル基を末端に持つアーム部位を 4 つ導入した新規 4 官能性フェロセン配位子 **FcL** と銀イオンを有機溶媒中で混合し錯形成させたところ、単体状態で動的に配座を変えていたフェロセン配位子はある一定の角度をもった配座をとり、銀イオンと共に環状錯体を經由することなく直接ナノチューブ状に集積することが明らかになっている(ストキャスティック機構)。結果的に生成したナノチューブ (**FcNT**) は 7.5 nm の均一な直径を有しており、10 個のフェロセン配位子と 20 個の銀イオンが配位結合により結びつくことで形作られる正 10 角形の環状錯体が 1 次元に集積した構造をもつ。環状錯体同士は π スタッキングなどの非共有結合により結びついている。**FcNT** の壁面には銀イオンの正電荷を中和するように対アニオンが付着している。著者は本章において、不斉源としてメントール骨格を有するスルホン酸塩の光学異性体 **MS***を加えることで、光学活性な **FcNT** を得ている。その後、詳細な吸光分析・X 線回折測定による構造解析を行い、光学活性 **FcNT** 内において正 10 角形の環状錯体が 4 度という微小角度ずつ一方向にずれながら重なることでらせんナノチューブ構造を形作っていることを明らかにしている。その後 **MS***をもう一方の光学異性体へと交換する実験を行い、らせん不斉構造に加えて異なるピリジン環のねじれに由来するプロペラ状の不斉構造が **FcNT** 内部に発現していることを見いだしている。

第三章では、前章の研究中に偶然見いだされた多孔性結晶の構造解析・物性測定が述べられている。新規に設計・合成された 6 つのピリジル基を導入した D_{3h} 対称のメスチレン誘導体 **Py₆Mes** は、アセトニトリル中での再結晶により結晶性固体 **Pyopen** を与える。得られた結晶の構造解析を行ったところ、驚くべき事に、**Pyopen** はその結晶構造中に 1 ナノメートルほどの連続した空隙を有する多孔性結晶であった。その結晶構造中、**Py₆Mes** 同士を結びつけているのは炭素に直接結合した水素原子と窒素原子との間に形成される C-H \cdots N という極めて弱い結合である。C-H \cdots N 結合により多孔性結晶を構築した報告は本系が初めてである。**Pyopen** の構造は 200 度まで安定に維持される。これは **Pyopen** が C-H \cdots N という弱い結合から成ることを考慮するとこれは極めて興味深い結果である。一方で **Pyopen** を 200 度以上に加熱すると、穴の開いていない結晶多形 **Pyclose** へと相転移する。著者はこの **Pyclose** の物性を探索している中、驚くべき自己修復現象を発見する。大気中において **Pyopen** から **Pyclose** への相転移は不可逆であり、加熱後室温まで冷却しても元の **Pyopen** へと戻ることはなかった。これは大気下において **Pyopen** が準安定状態、**Pyclose** が熱力学的安定状態であることを意味する。ところが **Pyclose** をアセトニトリル蒸気に晒したところ、その結晶は常温常圧という穏やかな条件下で固体状態を保ったまま元の多孔性構造を復元した。すなわち、著者が見いだした分子性結晶は、高い熱安定性および自己修復現象を併せ持つ特異な材料であった。本発見は更なる機能性多孔性材料設計に資すると考えられる。

第四章では、第二章および第三章で述べられた研究成果を元に、更なる新規多孔性材料の提案を行っている。配位結合、C-H \cdots N 結合などの非共有結合を介して有機分子を秩序だつて凝集させることにより、精緻な多孔性構造体を構築できたことから、著者はこの方法論を静電相互作用へと拡張できる可能性があるとして主張している。この仮説を証明するためのモデル分子としては、第三章で用いた分子のイオン性誘導体が有望である。実際に、著者は得られたイオン性誘導体が室温液体という高分子量分子としてはめずらしい特性を発現することを予備的な実験から明らかにしており、興味深い物質であると期待している。

以上、本論文において、著者は非共有結合を利用することにより、精緻なナノチューブおよび多孔性結晶の合成に成功した。分子間相互作用ひとつひとつは弱いものの、それらが協奏的に働くことにより、精緻で安定な高次構造が得られる。これらの成果は今後の多孔性材料構築に新たな指針を提供する意義深いものであり、当該分野の発展に大きく貢献するものであると考えられる。

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。