

本博士論文「Unraveling complex formation processes of Pd(II) coordination self-assemblies and an application toward kinetic control (複雑な経路を経る Pd(II)自己集合性錯体の形成過程の解明と速度論的制御を目指した展開)」は、全6章から構成されている。これまでに明らかとなっていなかった分子自己集合体の形成過程について実験および数理モデルを用いた解析によって網羅的かつ定量的に分子論レベルで解明し、その形成経路に基づいた反応指針による速度論的制御を行った。

第1章は序論として化学の発展における反応過程の解明の意義について触れている。また、複数の構成分子が自発的に秩序構造を形成する分子自己集合は複雑な分子システムを構築するのに生体内でも欠かせない現象である一方、人工系分子自己集合においては熱力学支配によって自己集合体ならびに反応設計が進められており、反応過程における定量的な理解は全くと言っていいほど及んでいないという問題点を提示した。本論文では分子自己集合体の形成過程を定量的に解析する手法として平岡秀一教授や本論文の提出者が確立してきた実験的手法(QASAP: quantitative analysis of self-assembly process)と数理モデルを用いた手法(NASAP: numerical analysis of self-assembly process)を用いることにより Pd(II)イオンと有機多座配位子からなる配位性一義分子自己集合性錯体の形成過程を解明し、その形成過程に基づいた速度論的制御によって自己集合体の効率的合成や新規自己集合体の発見への発展といった指針を立てた。

第2章～第5章では各論として種々の自己集合体の形成過程ならびに速度論的制御について述べている。第2章では Pd₃L₆二重辺三角形(Lは配位子を表す)の形成過程に対して QASAP および NASAP を用いて分子自己集合過程を調べた。まず直鎖型の間体が生成し、その後1回目の二重辺形成、環形成と続いたのち、2,3回目の二重辺形成を経て Pd₃L₆二重辺三角形が組み上がることを明らかにした。また、この解析に用いた数理モデルを用いることにより、速度論支配下における原料(Pd と L)の等量比を変えた条件下における実験結果のシミュレーションを行った。L 過剰下では Pd₃L₆ 三角形の収率が向上し、Pd 過剰下では Pd₃L₆ 三角形の収率が低下する一方、代わりの主生成物として新規自己集合体である Pd₂L₂X₄ (X は脱離配位子) が得られることを予測した。Pd₂L₂X₄ の生成は実験的に確かめられ、速度論支配下における反応予測が有用であることを実証した。

第3章ではホモキラルセルフソーティングされた Pd₂L₄ かごおよび Pd₄L₈ 四重インターロックかごといった複雑な自己集合の過程を明らかにした。キラリティの異なる構成分子が互いに認識し合いホモキラルな集合体を与える現象は数多く報告されているものの、そ

の逐次変化の過程を解明した試みはこれまでに達成されていない。QASAP および質量分析を用いることで、ホモキラルな Pd_2L_4 かごを与える過程ではヘテロキラルな Pd_2L_4 かごが生成するだけでなく、ヘテロキラルな中間体も生成するがその割合は統計比よりも多いことを明らかにした。また、 Pd_4L_8 四重インターロックかごの自己集合過程では一度インターロックしていない Pd_2L_4 かごを一度形成した後、 Pd_2L_4 かごの部分構造と分子間反応を経て部分的にインターロックした $\text{Pd}_4\text{L}_8\text{X}$ を生成した後、 Pd_4L_8 四重インターロックかごへと至ることが解明され、複雑な自己集合であってもその過程を議論できることを示した。

第 4 章においては四角形および四面体の 2 種類の異なった幾何構造をなす Pd_4L_8 自己集合体の形成過程を明らかにした。2 種類の自己集合体に共通して Pd_3L_6 二重辺三角形および Pd_4L_8 自己集合体よりも大きい数百 nm サイズの中間体を生成し、それらと脱離配位子が関与ししながら進行することを解明した。

第 5 章では Pd_2L_4 かごならびに Pd_6L_4 四角錐の自己集合を速度論支配下で行った。熱力学的に最も安定な種ではない Pd_2L_4 かごを反応溶媒や脱離配位子、テンプレートを駆使することで速度論的制御によりほぼ定量的な 99% 収率で得られることを示した。一方、 Pd_6L_4 四角錐においては反応条件によって生成物を Pd_6L_4 四角錐と Pd_2L_2 部分構造に作り分けられることを見出した。熱力学的支配においては Pd_2L_2 部分構造から Pd_6L_4 四角錐への変換が起きないものの、速度論的制御によってこの変換を達成した。この結果は、速度論的制御を用いることで従来型の熱力学的支配では達成し得ない反応が可能であることを示している。

第 6 章では各論の内容を踏まえ、QASAP と NASAP を用いた上記 7 種類の自己集合体の形成過程の解明を通じ、分子自己集合を速度論的に制御することによる更なる発展を示唆し、結論と展望として総括されている。

これまでの分子自己集合が熱力学支配に基づいており、反応過程における理解さえも十分に及んでいなかったことを鑑みると、本研究は分子自己集合という分野の根底に根差す反応過程の解明とその発展という観点から重要な貢献をなすものである。

本論文の内容は令和 3 年 1 月 15 日にオンラインにて公開の博士論文審査会にて審査された。口頭発表ののちの質疑応答では、QASAP および NASAP が従来の自己集合体の形成過程を調べる手法に比べて優れている点や実務的な問題点、数理モデルを用いることによることの長所と展望を始めとして活発な議論が交わされ、本論文提出者は適切に回答した。

本論文のうち、第 2 章～第 5 章の内容については高橋聡博士、岡澤厚博士、小島達央博士、甲斐詢平博士、尾形和帆氏、Zhu Wenchao 氏、武重レオナルド隼人氏、安武優一氏、佐々木悠矢氏、Vicente Martí-Centelles 博士、Jianzhu Wang 氏、Paul J. Lusby 教授、佐藤啓文教授、ならびに平岡秀一教授との共同研究によって進められたものであるが、いずれの内容においても論文の提出者が主体となって実験、解析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。よって本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。