

審査の結果の要旨

氏名 杉野目 駿

巨大 π 共役系分子は、独特な光学的、電氣的、磁氣的性質を有し、科学者の興味を惹きつけてきた。これらの分子は超分子化学においても重要な位置を占めており、強力な分子間 π - π スタッキングを利用することで、精巧な超分子構造体が構築されてきた。言い換えれば、巨大 π 共役系を用いた材料研究は、 π 表面どうしのスタッキングを利用することが当然の前提となっている。一方、このような巨大 π 共役系をスタッキングさせることなく集合させた例は極めて限定されている。巨大 π 共役系に囲まれた π 空間や π 表面はどのような性質を有するだろうか？本論文では、このような基礎科学的興味をもとに、「巨大 π 共役系分子がスタッキングしないように設計した新規な材料」の開発に挑戦している。代表的な巨大 π 共役系モチーフであるナノグラフェンおよび縮環ポルフィリンからなる多孔性結晶を開発し、その結晶構造並びに物性に関する詳細な検討結果が述べられている。

第 1 章では、本論文にて着目した巨大 π 共役系分子とその集合体に関する歴史と主な設計指針についてまとめられている。初めに、巨大 π 共役系分子に共通する性質を述べ、これらの集合体形成に際して、巨大 π 共役系どうしに働く強力な π - π スタッキングが利用されてきたことを述べている。さらに、こうした例に反して、 π 共役系がスタッキングせずに集合した際に期待される性質を詳細に検討している。また、この設計を可能にする足場として、配位結合からなる多孔性結晶を与える金属-有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) に着目している。

第 2 章では、グラフェンのモデル分子として知られるヘキサベンゾコロネン (HBC) を細孔壁面として有する多孔性結晶の開発について述べている。配位子を設計するにあたって、カルボン酸を配位部位として導入するとともに、嵩高い置換基により π - π スタッキングを防ぐ戦略を採用している。亜鉛イオンとの反応により生成した結晶中において、ナノグラフェン間のスタッキングは全くみら

れず、 π 表面が細孔の壁面として存在していることが明らかとなった。巨大 π 共役表面を高密度に有する特異な細孔構造により、物理化学的性質の酷似したガス分子の吸着量に大きな差が生じることを見出した。さらに注目すべきことに、ガス分子の貯蔵に応用可能な吸着・脱着間のヒステリシスを伴った吸着挙動が見られた。この挙動は、「巨大 π 共役系の両端 2 点のみを固定する」分子設計によって、結晶内の巨大 π 共役系にコンフォメーションの自由度が与えられたことによるものであると結論づけられた。本研究を通じて、巨大 π 共役系が細孔表面として働くような多孔性結晶の新たな設計指針とその特異な吸着挙動を示すことに成功している。

第 3 章では、縮環ポルフィリンからなる多孔性結晶の開発とその近赤外光による収縮挙動について述べられている。第 2 章での知見を生かし、結晶中における回転の自由度が期待されるジカルボン酸配位子を設計し、多孔性結晶を得ることに成功した。得られた結晶に対して近赤外光の照射下における顕微鏡観察を行ったところ、極めて興味深いことに、結晶が高速かつ可逆的に収縮することを見出した。収縮挙動のメカニズムを検討し、近赤外光照射に伴う光熱効果ならびに結晶内外における溶媒分子の流れが重要な役割を果たしていることが示唆された。また、結晶の示す動的挙動を利用し、結晶内部で生じた反応生成物を汲み出すことのできる近赤外光駆動のポンプとして応用できることを示した。本研究で示した近赤外光による多孔性材料の構造変化は以前に報告がなく、近赤外に応答する機能性材料の新たな設計手法として大変意義深い。

以上、本論文においては、巨大 π 共役系からなる多孔性結晶を設計・合成し、これらが示す特異な機能に関して詳細な検討を行った。巨大 π 共役系表面に対する種々のゲスト分子の吸着挙動を X 線結晶構造解析、ガス吸着測定の両面から捉えることに成功した。加えて、巨大 π 共役表面を細孔空間の壁面として導入することにより、ゲスト分子の導入や近赤外光といった刺激に応答した特徴的な動的挙動を示すことを初めて見出した。本論文の提示する、巨大 π 共役系が π - π スタッキングしないように材料を設計する手法により、 π 共役系分子のもつ新たな性質を引き出し、応用することが可能となる。本論文は、今後の π 共役系分子を利用した新規材料開発へと大きく貢献するものと考えられる。

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。