

審査の結果の要旨

氏名 金 泰勳

機能性材料開発において分子設計は極めて重要であるが、多くの応用において分子は単体として存在する・働く訳ではない。そのため分子の集合構造の制御や集団としての振る舞いを理解することは、分子設計に劣らず重要である。近年では積極的に分子間相互作用部位を導入することで、超分子と呼ばれる分子集合体が、分子単体では実現できない高次機能の実現が可能であることが実証され注目を集めている。特に π 共役コアを有した分子を1次元上に集合させた超分子ポリマーはオプトエレクトロニクス分野において特に有望視され、盛んに研究が行われてきた。一方、これまでの研究は平面状 π 共役分子が用いられ、非平面状 π 共役分子が用いられることは稀であった。第一章では、このような研究背景を述べるとともに、少ないながらこれまで報告された非平面状 π 共役分子からなる超分子ポリマーの特異な性質に言及し、プロペラ状 π 共役分子トリフェニルアミン (TPA) を研究対象に選んだ動機を説明している。

第二章では TPA からなる超分子ポリマーを合成するための分子設計・合成方法に言及している。次章以降で登場する不斉増幅のメカニズムや自己組織化能に影響をあたえる因子を明らかにするため、側鎖の異なる様々な誘導体を設計・合成を報告し、また本章で本論文に登場する全ての化合物の詳細な同定を行っている。

第三章では TPA からなる超分子螺旋構造の不斉増幅を詳述している。螺旋のヘリシティを制御する方法として、アキラルな TPA 誘導体 (以下アキラル TPA) とキラルな側鎖を有した TPA 誘導体 (以下キラル TPA) を超分子共重合することで一方巻きの超分子螺旋が形成できることが知られている。著者は、第二章で設計した TPA 誘導体が、たった 0.2mol% のキラル TPA で完全に巻き方向を制御できることを明らかにした。言い換えれば、キラル TPA の不斉情報が 500 のアキラル TPA の不斉情報に増幅されたことを意味し、これまでの最大不斉増幅率 (100) を大きく更新することに成功した。この高い不斉増幅率の背

景として、著者はプロペラ構造の貢献を議論し、二章で報告した様々な誘導体と比較することで実験的な裏付けを行っている。

第四章では TPA からなる超分子螺旋の形成過程を温度依存円二色性 (CD) 測定により調べ、プロペラ分子のもたらす効果について詳述している。特に平面状分子からなる超分子ポリマー・螺旋は、側鎖に不斉点があると核形成温度が低下するのに対し、TPA 誘導体の場合むしろ温度が上昇するという現象を見出した。プロペラという本質的にキラル分子が集合する際の特異な効果として、対照分子との比較により考察している。

第五章では第三・四章で登場した分子の固体状態での自己組織化能を、示差走査熱量測定 (DSC) や偏光顕微鏡観察、X 線構造解析法により調べ、カラムナ一液晶相を形成することを明らかにしている。溶液中との挙動と違い、個体状態の振る舞いは平面状分子の挙動に近く、これまで観察したプロペラ構造の特異な効果は、溶液中で最も観測されやすいと結論づけている。また第六章では本論文の結論として、プロペラ構造がもたらした新しい特徴を再確認し、プロペラ構造・非平面状 π 共役分子からなる超分子ポリマーの可能性を論じている。

以上、本論文において、著者はプロペラ状分子を超分子ポリマーに用いることで、不斉増幅や核形成過程において平面状分子では確認できない有為な特徴を明らかにした。特に不斉増幅においては、従来の最大増幅率の 5 倍を記録するなど、興味深い結果を報告している。これらの特異的な性質を、プロペラ構造と関連付け、非平面状 π 共役分子がもたらす材料科学における可能性を提示した本論文は、基礎化学的に興味深い知見を提供するものであり、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。