

審査の結果の要旨

氏名 吹野耕大

超分子構造体の構築は、分子内及び分子間にはたらく非共有結合性相互作用を巧みに利用した分子集合構造の形成方法であり、様々な形状及びサイズを有するナノ機能性材料を構築するためのボトムアップ的手法として近年大いに注目を集めている。特に、 π 共役系分子を基本骨格とする分子集合体は、芳香環同士の密な積層に起因する電気伝導性や光学特性を有することから、精密な分子デザインに基づく超分子構造の設計や機能開拓が広く行われてきた。一方、ここ数十年の超分子化学の発展により、 π 共役系をベースとした集合体形成の基本的な設計指針は既に確立されつつあり、真に新たな構造及び機能を有する集合構造の達成には、既存の π 共役系分子とは大きく異なる特徴を有する分子モチーフを導入する必要がある。本論文では、そのための有力な手法の一つとして、 π 共役系と遷移金属とを複合化した分子モチーフ、すなわち π 拡張メタロセンを用いた超分子構造体の形成を試みている。 π 拡張メタロセンは、有機合成的手法により様々な機能団を導入することが可能であると同時に、その中心金属イオンに由来する特徴的な①酸化還元特性及び②分子回転軸としての性質を有しており、これらの機能を組み込んだ超分子構造体は、既存の単純な π 共役系分子のみでは達成できないナノ機能性材料の創出に繋がらう。

序論では、まず、超分子集合体を形成するための方法論について、その歴史と共に詳細に記述している。この中で、配位結合、水素結合、 π スタッキング、Van der Waals 相互作用等の非共有結合相互作用を適切に利用することで、様々な構造次元性及び分子積層様式を有する集合体が自己組織化的に構築可能であることを示している。続いて、分子集合体形成のためのビルディングブロックとして、代表的なメタロセンであるフェロセンの有用性について述べている。フェロセンが有する高い集積能、酸化還元特性、及び回転軸としての機能について、重要な過去の研究に基づいて解説した上で、 π 拡張メタロセンについては未だに未開拓な部分が多いこと、そして上記の性質を複合的に組み込むことで超分子集合体のさらなる機能化を達成しうることを主張している。

第一章では、 π 拡張フェロセンが回転軸として機能するような高分子（多関節ポリマー）の設計及びその折りたたみ挙動について述べている。親水性側鎖の導入によって多関節ポリマーに両親媒性を付与し、溶媒環境に応答してそのコンフォメーションを大きく変化させる高分子の創出に成功している。また、主鎖を構成するフェロセンに面不斉を導入することで、その溶液中での折りたたみ挙動を円二色性スペクトルによって追跡することを可能とした。同様のコンフォメーション変化を示す高分子は一般にフォルダマーとして知られているが、多くの π 共役系フォルダマーがらせん構造に折りたたまれるのに対し、この多関節ポリマーはジグザグ構造をとるという点で過去の例とは構造的に大きく異なる。さらに、折たたまれた多関節ポリマー同士が自己集合することで、ラメラ構造を形成することが明らかにされた。この結果は、側鎖、フェロセンジョイント、及び π 共役系剛直部位が周期的に配列したナノ相分離構造の形成を示唆しており、高性能な有機半導体の開発において重要なナノ構造を制御するための新たな方法論の提案へと繋がるものである。

第二章では、 π 拡張フェロセンにピリジル基を導入した配位子を設計し、この配位子と銀イオンとの錯形成により構築される超分子ナノチューブについて述べている。これは、フェロセンの回転軸としての性質から様々な集合様式をもつ金属-有機構造体の形成が予想されたにも関わらず、実際に形成されたのは均一直径を有するチューブ状集合体であったというセレンディピタスな発見に基づいている。電子顕微鏡観察、原子間力顕微鏡観察、及び X 線回折・散乱測定等の手法を駆使することで、この未知のナノチューブの詳細な構造解析を行った。得られた分子モデルによると、このナノチューブは 10 個の配位子から成る十角形の断面を有しており、その直径は 7.5 nm と、個別の壁面をもつ金属-有機構造体の中では最大である。また、その形成段階においては金属-金属相互作用や π スタッキングが協同的に作用していることが示唆された。これまで配位結合を主な駆動力として用いてきた超分子金属錯体の分野において、上記の弱い相互作用の積極的な利用が、さらに高度な集積構造の形成に有用であることが見いだされた。

第三章では、上述のフェロセンナノチューブの酸化還元による構造変換について述べている。自己組織化によるチューブ状集合体の形成後、この分散液に適切な酸化剤を添加することで、ナノチューブを構成するフェロセン部位が酸化され、結果としてリング状の集合構造が得られることが明らかとなった。顕微鏡観察の結果から、このナノリングは、ナノチューブから切り出されたもの

であることが示唆された。これは、酸化により生じたフェロセニウムカチオン同士の静電反発が、リングを構成する配位結合には影響を及ぼさず、リング間にはたらく相互作用のみを弱めたために達成されたものと解釈できる。また、フェロセニウム部位の還元によって、このナノリングが再びチューブ状集合体に戻ることが、顕微鏡観察及び動的光散乱法により示された。特定の結合を選択的に切断・再生することは有機合成においては一般的な手法であるが、これが超分子構造体に対して行われた例は過去にない。本系は、外科手術的な手法によって複雑な超分子構造体を構築する非共有結合的合成の実現に向けた大きな一歩であると位置づけられる。

以上、本論文では、 π 共役メタロセンをビルディングブロックとして用いることで、その構造的・機能的特徴を生かした超分子構造体について報告している。ここで提案・実証された概念は、基礎科学的に重要な意味を持つとともに、次世代の機能性ナノ材料の開発に対しても大きく貢献すると見込まれる。

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。