

審査の結果の要旨

氏名 高澤 亮一

高度な機能を有する新規材料の開発は、技術革新の鍵となっており、分子レベルで集積構造が制御された超分子材料は次世代の材料として大きな注目を集めている。しかし、分子レベルから巨視的な材料に至る分子集積過程を制御する方法論はまだ確立されているとはいえず、有効な方法の探索が活発に行われている。本論文では、分子集積過程を階層的に構築する方法に着目し、構造が明確な分子集合体モチーフの集積過程制御を目的とした基礎研究を行っている。すなわち、強い分子間相互作用である水素結合により形成された一次元テープ状集合体をモチーフとして用い、モチーフの集積過程を制御するための分子設計指針の確立、および集積過程における外場を利用した配向制御による超分子材料の開発を目的としており、全 6 章から成る。

第 1 章は序論で、超分子材料と超分子構造作製のための方法などに関する研究の背景と現状について概説し、本研究の目的を述べている。

第 2 章は、無極性で屈曲性に富むアルキルシリル基で修飾したアルキルシリル化ヌクレオシド誘導体を用い、階層的的手法による結晶構造制御を目指した基礎研究を行っている。アルキルシリル化ヌクレオシドは、水素結合形成のための核酸塩基部位および緩衝材として作用するアルキルシリル化リボース部位という二つの機能部位を持つ。導入するアルキルシリル基の数や嵩高さを変えた数多くの誘導体を用いているが、いずれも結晶が得られており、核酸塩基部位の塩基間二重水素結合により形成される一次元テープ構造モチーフが集積した階層的な結晶構造であることを明らかにしている。これは、結晶化の際に要求される一次元テープ構造モチーフのパッキングが、緩衝材部位の変形により容易に満たされるため、一次元テープが階層的に集積したものと推定しており、緩衝材としてのアルキルシリル化リボース部位の役割を明らかにしている。また、テープモチーフの集積様式が、緩衝材部位の形状ではなく、相対的な大きさのみで整理できることを示し、相対的な大きさを評価するための分子構造パラメータを提案している。以上の結果は、容易に変形可能な部位を導入するという分子設計が、階層的的手法による結晶構造制御に有効であることを実証している。

第 3 章では、水素結合部位を無極性で屈曲性に富む部位で覆うという分子設計を

さらに発展させ、一次元テープ状構造体の集積過程に外場として応力を作用させるという方法で、その配向を制御した超分子繊維の作製を試みている。その結果、長鎖アルキル基を持つアルキルシリル化グアノシンが塩基間の二重水素結合で形成する一次元テープ状構造体を、熔融紡糸という応力を作用させることで、繊維軸方向に一軸配向した超分子繊維の作製に成功している。得られた繊維は、十分なしなやかさと長さを持つもので、その破断強度だけでなく、X線回折などを用いて塩基間二重水素結合により形成された擬似高分子鎖の構造や配向度を明らかにしている。また、可逆的に形成される擬似高分子鎖の特徴を生かし、この超分子繊維が熔融紡糸を繰り返すことで再利用可能であることを実証している。

第4章では、前章で開発した超分子繊維の分子設計指針をさらに発展させ、三重の水素結合で一次元構造体を形成するトリアミドシクロヘキサンの周囲を長鎖アルキルシリル基で覆うという分子設計を採用して、より安定な擬似高分子鎖を持つ超分子繊維の作製を試みている。加熱紡糸により得られたしなやかで十分な長さを持つ超分子繊維は、赤外吸収スペクトルやX線回折より、三重の水素結合で形成された擬似高分子鎖が0.6という高い繊維軸配向して形成されたものであることを明らかにし、分子積指針の妥当性を示すとともに、マイクロドメイン形成という強度向上を図る上での問題点も指摘している。

第5章は、異なる大きさのアルキルシリル側鎖を持つ二種類のトリアミドシクロヘキサン誘導体を用いた超分子共重合について報告している。すなわち可逆的に形成される水素結合性主鎖の特徴を生かし、両者を混合するだけで超分子共重合ポリマーが得られること、および立体要因に基づく交互性の高い共重合体の作製など、超分子共重合ポリマーに関する基礎的な知見を明らかにしている。

第6章では以上の結果をまとめるとともに、超分子ポリマー材料に関する今後の展望を述べている。

以上のように本研究は、超分子ポリマー材料に関する有用な新規知見を得たものであり、有機機能材料、超分子化学の発展に大いに寄与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。