

## 審査の結果の要旨

氏名 熊澤 和久

芳香族分子は非局在化した $\pi$ 電子を持つことから、それらが集積することで特異な物性を発現することが知られている。例えば、芳香族分子が無限に集積した集合体は、有機導電体などの電子移動材料として注目を集めている。しかしながら、溶液中で芳香族分子の集積度を制御することは難しく、通常は分子が個別に分散した状態をとっている。芳香族分子を狙った数だけ集積することができれば、1分子の物性とも、無限集積体から発現される物性とも異なった性質を示すことが期待される。

本研究では、芳香族分子の有限集積を目指し、遷移金属錯体と有機多座配位子の自己集合によるレセプターの構築、レセプターによる $\pi$ 共役分子の選択的な認識および $\pi$ - $\pi$ 相互作用を利用した $\pi$ 共役系分子の有限集積、およびその集積分子の特異な性質の発現についてまとめたものである。本論文は以下の章から構成される。

第1章の序論では、芳香族ゲスト分子を複数個集積可能なレセプター分子の設計を行っている。ここで、2枚のパネル状有機配位子を上下に配置し、その間に芳香族分子と $\pi$ - $\pi$ 相互作用するのに最適な分子空間を作るために、パネル配位子を直線状の二座配位子を架橋分子として加え、それらを遷移金属錯体の配位結合でつなぎ留めることにより、 $\pi$ 系分子レセプター構造を設計した。

第2章および第3章では、1分子の芳香族分子を認識する自己集合性レセプターの構築を行い、そのレセプターの性質を調べている。レセプターを構築するための成分として、パネル配位子としてトリアジン型三座配位子を用い、ピラジンをピラーとして選択した。これら2種類の配位子とシス位を保護した白金錯体を、鋳型となる芳香族分子の存在下で自己集合することにより、レセプターの定量的な構築に成功している。また、そのレセプターは、平衡混合物から $\pi$ 共役系の平面的な配座を選択的に認識できることを明らかにしている。

第4章では、2章で用いたパネル配位子を拡張し、芳香環10枚で構成される六座パネル配位子を用いることで、巨大 $\pi$ 共役系分子を包接可能なレセプターを構築することに成功している。

第5章では、2章で用いたピラー配位子を伸長することにより、芳香族分子を内部に2または3分子集積できるレセプターの自己集合に成功している。芳香環2または3枚分の長さを持つピラー配位子を用いて、パネル配位子の距離を制御することにより、芳香族分子の集積数を制御することが可能であることを示している。これらのレセプターは、集積したドナー性、およびアクセプター性芳香族分子の積層パターンに依存した、特異な吸収ス

ペクトルを示すことも見出している。

第 6 章では、芳香族分子のより高次の集積を行うための方法として、既存のレセプター骨格を芳香族分子存在下で 2 分子インターロックさせることにより、2 種類の芳香族分子が交互に最大 7 重集積した構造を得ている。

第 7 章では、2 分子の芳香族分子を包接できるレセプターの内部空間を利用して、テトラチアフルバレン (TTF) のダイマー状態に由来する混合原子価状態の観測を行っている。TTF を 2 分子包接した錯体内で 1 分子の TTF のみを電気化学的に酸化することにより、レセプター内で 2 分子の TTF が混合原子価状態をとり、電荷が 2 分子間で非局在化したことを示す吸収スペクトルを近赤外領域に観測することに初めて成功している。

第 8 章では、水溶性置換基を修飾した芳香族分子を、添加剤として自己集合性レセプターの水溶液に添加することにより、レセプターの質量分析を行うことに成功している。本章で開発した添加剤は、 $\pi$ - $\pi$  相互作用によってレセプターを分子認識することで安定化し、従来の質量分析の条件下では観測できない不安定なレセプターの分子イオンピークを観測するという新しい概念に基づいた添加剤である。

以上のように、本研究では大きな芳香族ゲスト分子を特異的に認識する自己集合性レセプターの構築に成功している。これらは、パネル状配位子と架橋配位子、および金属イオンの組み合わせから自己集合することから、パネル配位子の拡張または架橋分子を伸長するだけで、内部空間のサイズや形状の異なる様々なレセプターの構築を可能にしている。これらのレセプターは  $\pi$ - $\pi$  相互作用により、芳香族分子を強く取り込み、複数の芳香族分子の有限集積に成功した。また、有限集積した芳香族分子からは、集積体に特異的な物性の観測にも成功している。今後、この手法を利用した分子集積体を用いることで分子デバイスなどへの応用も可能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。