

論文審査の結果の要旨

氏名 原野幸治

ナノカプセルに代表される、ナノサイズの孤立内部空間を有する構造体は、その特異的内部空間を利用した分子集積や物質変換が期待されている。特に、非共有結合性の相互作用を介して形成される自己集合型ナノカプセルにおいては、外部刺激や環境変化に応答した三次元構造変化を利用することで、空間機能や電子物性の自在制御が実現できる。本研究では、金属イオンの可逆的配位構造変化および金属-配位子交換という“動的性質”に注目し、可逆的な構造制御を可能にする動的ナノカプセルの構築を主たる目的とした。その構造単位となる配位子として、3-ピリジル基を配位部位として有する、サイズの異なる二種類のディスク状三座配位子 1 および 2 を新たに設計し、これらの配位子を用いた金属錯体形成によるナノカプセルの構築と、動的構造変換と連動した錯体機能スイッチングを実現した。また、疎水効果を介した 2 の自己集合により形成されるナノカプセルの動的分子認識能についても明らかにされた。

本論文は全 7 章から成り、第 1 章では、本研究の目的、背景が詳述されている。第 2 章では、ディスク状配位子 1 と Ag^+ イオンからなる、カプセル錯体とかご型錯体の動的相互変換システムについて述べられている。溶液中の Ag^+ イオンと配位子 1 の濃度比に依存して、四面体型の Ag_4L_4 カプセル錯体、および八面体型の Ag_6L_4 かご型錯体がそれぞれ定量的に生成し、さらに $[\text{Ag}^+]:[\text{L}]$ 比を変えることで両錯体間の相互変換が可能であることが示された。また、カプセル錯体はアダマンタンなどの球状分子を内部空間に取り込むことが可能であるのに対し、かご型錯体は包接能を示さないことが明らかとなった。この分子認識能の違いを利用して、カプセル・かご間の相互変換と連動した、ゲスト分子の包接と放出を可逆的に繰り返すことが可能な動的分子認識システムが構築された。

第 3 章では、ディスク状配位子 2 を用いた、種々の金属イオンから形成可能なナノカプセルについて報告されている。配位子 2 については、平面四配位もしくは八面体六配位の配位形式を有する 10 種類の 2 価金属イオンとの錯体形成により、 M_6L_8 錯体が定量的に形成することが明らかとなった。 $\text{Hg}_6\text{L}_8 \cdot (\text{TfO})_{12}$ 錯体 ($\text{TfO}^- = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$) の単結晶 X 線構造解析により、直径約 3.5 nm の密に閉じた八面体カプセル型の錯体構造が明らかにされた。特に、八面体六配位型の金属イオンから形成される M_6L_8 錯体では、各金属イオン中心を他のアニオンの認識部位として利用できる。実際に、カプセル錯体に対してトシル酸アニオンなどを添加すると、カプセルの内部に位置する 6 個のアニオンのみを選択的に置換できることが明らかにされた。また、ピリジル基やフェロセニル酸基などを有するアニオンを用いることにより、カプセル内面の簡便な機能化

が可能であることも示された。

第4章では、 Hg^{2+} カプセル・かご型錯体の相互変換と連動した蛍光スイッチングについて述べられている。配位子2の Hg^{2+} イオンとの錯体形成においては、 $|\text{Hg}^{2+}|:|2|$ 比に応じて $\text{Hg}_6\text{2}_8$ カプセル錯体および $\text{Hg}_6\text{2}_4$ かご型錯体が定量的に生成することが示され、溶液中の $|\text{Hg}^{2+}|:|2|$ 比を制御することによる、両錯体間の定量的かつ可逆的な相互変換が示された。さらに、カプセル錯体とかご型錯体について蛍光スペクトル測定(励起波長: 284 nm)を行った結果、カプセル錯体では360 nmに極大を持つ青紫色の蛍光が観測された一方で、かご型錯体では蛍光は全く観測されなかった。この蛍光挙動の変化を、上述のカプセル・かご型錯体間の相互変換と組み合わせることにより、錯体の構造変換と連動した蛍光のON/OFFスイッチングが実現された。

第5章では、カプセル錯体内外の分子交換に関する溶液内ダイナミクスについて記されている。 $\text{Ag}_4\text{1}_4$ および $\text{M}_6\text{2}_8$ カプセル錯体内外の分子・イオンの交換の速度を動的NMR測定により求めたところ、アダマンタンを包接した $\text{Ag}_4\text{1}_4$ 錯体におけるアダマンタンの交換速度は配位子交換速度に比べて小さく、ゲスト交換過程における配位子1の完全な解離が必要であることが示された。これに対して、 $\text{Hg}_6\text{2}_8\cdot(\text{TfO})_{12}$ 錯体内外のアニオン交換速度は、配位子交換速度よりもはるかに大きく、 $\text{Hg}_6\text{2}_8$ カプセル錯体の対アニオンがカプセルの隙間を通り交換可能であることが明らかにされた。

第6章では、配位子2の両親媒性を利用したカプセル型自己会合体形成について述べられている。水・メタノール混合溶媒に2を溶解したところ、各種スペクトルデータから自己会合を示唆する結果が得られ、X線結晶構造解析により2が六分子会合した立方体型カプセル構造が明らかとなった。また、この六量体カプセルは疎水的内部空間に平面状分子二分子を協同的に包接できることが示唆された。一方、六量体カプセルに対してアダマンタンなどの球状分子を添加すると、立方体型の六量体から四面体型の四量体への変換を伴って包接されることも明らかとなった。このように、2から形成されるナノカプセルのゲスト形状に応じた精緻な動的分子認識能が示された。第7章では、本論文の総括および、今後の研究展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、独自にデザイン・合成した新規ディスク状配位子1および2を用いた、配位結合型および自己会合型ナノカプセルの形成を明らかにしている。また、これらのナノカプセルの動的性質を利用し、分子の包接・放出を制御可能な動的分子認識システムや、アニオン置換によるカプセル内面修飾、さらに錯体構造変換と連動した蛍光スイッチングといった種々の新規機能を創出している。これらの研究成果は理学の発展に大いに貢献するものであり、博士(理学)取得を目的とする学術研究として十分な意義を有する。尚、本論文における各章の研究は他の複数の研究者との共同研究によるものであるが、論文提出者が主体となって実験、解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を受けるのに十分な資格を有すると認める。