

審査の結果の要旨

氏名 佐藤弘志

グラフェンシートに代表されるような巨大なパイ共役平面上における分子認識は基礎化学的な観点のみならず、分子デバイスへの応用といった観点からも大変興味深い。しかし、これまでそのような現象を観測することは大変難しく、行われてこなかった。本論文では、ホスト-ゲスト化学という手法を用いて、巨大パイ共役系の新たな可能性を開拓し、新たなホスト-ゲスト化学を展開している。

序論では、ホスト-ゲスト化学における複数ゲスト分子の認識の重要性、具体例について述べるとともに、協同効果について概観している。また、巨大パイ共役系分子である完全縮環ポルフィリンに着目し、新たなホスト-ゲスト化学の可能性に言及するとともに、具体的なホスト分子設計として、完全縮環ポルフィリン環状二量体について述べている。

第1章では、完全縮環ポルフィリン二量体を基本骨格として有する環状二量体を用いたホスト分子と4,4'-ビピリジンとの複合体形成挙動について述べている。滴定実験において、ホストの吸収スペクトルは異なる等吸収点を示す二段階の変化が観測されたことを述べている。スペクトル変化から算出した各種複合体の存在比を用いて、協同効果判定の指標となる $K_1/4K_2$ を見積もり、二段階の複合体形成が、大きな負の協同効果($K_1/4K_2 = 12 \gg 1$)の働きによるものであることを明らかにしている。負の協同効果の起源を探るため、完全縮環ポルフィリン単量体およびフェニレンで連結されたポルフィリン二量体を比較し、完全縮環ポルフィリンの共役系を介したゲスト結合部位間の電子的カップリングが重要であることを明らかにしている。本系は、電子的カップリングによる協同効果発現の、初めての例であると述べている。

第2章では、まず、前章で用いたビピリジンとは逆に、ホストに対して電子アクセプターとして働く C_{60} との複合化に置いても負の協同効果が発現することを述べている。それとは対照的に、ホストに対する電子的効果が相補的な2種のゲストを同時に作用させた場合、互いの取り込みを促進する、すなわち正の協同効果が発現することを明らかにしている。また、同一ゲスト間に働く負の協同効果および、異種ゲスト間に働く正の協同効果を利用することで選択的異種ゲスト取り込みに成功している。これまで単純なサイズ選択性によつての

み達成されてきた選択的異種ゲスト取り込みに対して、本研究は、ホストに対する電子的効果の相補性を利用した初めての例であり、新たな方法論を提示しており大変意義深いものである。

第3章では、第1、2章で用いたものよりさらに大きなパイ共役系である完全縮環ポルフィリン3量体からなる環状ホスト分子を合成し、その分子認識について述べている。まず、従来法では全く得られなかった完全縮環ポルフィリン3量体からなる環状二量体を、鋳型合成法を利用することで、非常に効率よく合成することに成功している。第1、2章で用いていた、完全縮環ポルフィリン2量体からなる環状二量体においてはビピリジンに対する二つの認識部位が等価であったのに対し、完全縮環ポルフィリン3量体からなる環状二量体は、両端および中央部という2種類の非等価な認識部位を有している。得られた環状二量体は3分子の4,4'-ビピリジンを包接するが、その取り込み挙動は大変興味深いものであったと述べている。すなわち、ホストに対して1当量のビピリジンが存在するときには、ビピリジンは両端、中央部のどちらかの結合部位に非選択的に取り込まれることから、ホストの二種類の結合部位はビピリジンに対して本来同程度の親和性を有している。しかし、2当量のビピリジンが存在するときにはすべてのビピリジンが両端の結合部位でホストと相互作用する。これは、二分子のビピリジンがホストのパイ共役系を介して影響しあい、互いに離れた位置でホストと結合した結果であると説明している。本研究は、特定の配列パターンを自発的に形成するための新しい方法論の可能性を示したものであり、大変意義深いものである。

結論では、本論文の総括と展望を述べている。

以上、本論文では、巨大パイ共役系として完全縮環ポルフィリンに着目し、そのホスト-ゲスト化学を展開し、巨大パイ共役系の新たな可能性を提示している。これらの成果は、今後のホスト-ゲスト化学の発展に新たな方法論を与えるのみならず、巨大パイ共役系を用いた分子デバイスの発展にも寄与するところが大きいと考えられる。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。