

論文審査の結果の要旨

氏名 吉田 純

本論文は、平面型金属錯体を構成素子に用いた結晶からゲルに至る超分子構造体の形成を主題とし、5章から構成される。第1章の序章では、研究対象とする金属錯体からなる超分子構造体の概観、現状そして問題点等の研究背景、および本研究の基本的アイデアと目的が提示されている。第2章から第4章が研究の実質的な内容で、第2章では配位結合による結晶状超分子構造体の形成とその構造制御、第3章では結晶状超分子構造体の固相における合成について、第4章では水素結合および π スタッキング等の弱い超分子的相互作用を用いた結晶状およびゲル状の超分子構造体形成について述べられている。最後の第5章は、全体を通してのまとめと今後の展望である。

共有結合以外の比較的弱く、柔軟性のある結合的分子間相互作用を用いて分子集合体、すなわち超分子構造体を形成し、そこに一つの分子ではなし得ない機能を持たせる事を目標とする超分子化学の概念は、既に化学において一般的なものになっている。そして、様々な超分子構造体の開発合成が行われているが、逆に、その多様性、柔軟性ゆえなかなか確固たる設計・合成指針が打ち立てられないのが現状である。本論文は、金属錯体による超分子構造体に対し、ひとつの設計・合成指針および新たな可能性を提示したものである。基本的アイデアは、構造体を形成する素子を平面型金属錯体にすることで、中心金属が持つ配位様式の多様性を限定し確実な配位構造を実現するとともに、置換基の選択による化学結合力および立体構造の調整、疎水性部位および親水性部位の錯体内での適切な配置による分子間相互作用の制御を通して結晶からゲルまでの超分子構造体構築を実現しようとするものである。

論文申請者は、様々な考慮の上選択した平面金属錯体とオリゴピジン系配位子との組み合わせにおいて超分子構造体の構造次元性の制御を行い、アイデアの有用性を示した。さらに、そこで得られた知見を生かし、アキラルな分子の集合により

キラリティを持った一次元構造の配位高分子の形成とキラルな結晶の合成に成功している。アキラルな分子から片方のみのキラリティを持った配位高分子の意図的な合成は希少で、しかも申請者の方法は、極めて簡便なものであり、その有用性は高い。得られた化合物は、キラル空間を持つホストとして機能しており、キラルなゲストの特異な取り込み現象も見られ、化合物自体も興味深いものである。

さらに、申請者は、通常は溶液中の自己集合で行われる超分子構造体の合成を、実験で蓄積された知見に基づく周到な反応物の選択の上、固相中でもなし得ることを示した。単核構造の金属錯体の固相合成は近年急増しているが、超分子的な連続構造体の合成は希な事例である。ここでは、液相反応とは異なる生成物や構造変換が起こるなど特有の現象が見られ、超分子構造体に対する固相反応の有用性と可能性が示された。

以上は、配位結合を使った結晶性の超分子構造体の構築であるが、他方、より柔らかい構造体の構築を目指し、水素結合および π スタッキングという弱い分子間相互作用が両親媒的に働く平面金属錯体を分子設計した。その平面金属錯体の集積から作った結晶は、相互作用の弱さを反映して、気体分子を結晶内部に可逆的に吸脱着して色を変えるベイポクロミズムを示した。また、この錯体の溶液は溶媒を調整することでゲルを形成した。このゲル形成に際しては、分子設計で導入した両親媒性が大きく働いていると考えられる。既存の金属錯体ゲルが、コアの金属錯体に大きく柔軟な置換基を必要とし複雑な構造を持つのに対し、申請者の設計による錯体は極めてコンパクトかつ剛直、単純な構造をしており、今までの金属錯体ゲルの概念を覆すものである。ゲル形成に必ずしも大型で複雑な構造を必要としないことは、応用面での意義も大きい。コア錯体の合成が簡素化できる分、コア錯体の機能化を容易にし、新しいゲルの創成につながると期待される。

以上の成果は、錯体化学、超分子化学そしてゲル科学の分野に新たな知見をもたらし、これらの分野の今後の展開にも影響を与えるものであり、高い学術的内容と意義を持っていると認められる。なお、本論文第2章および第3章は、黒田玲子、錦織紳一との、第4章は松永拓郎、柴山充弘、岡本芳浩、錦織紳一との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験、分析及び検証を行ったもので、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)の学位を授与できると認める。