

審査の結果の要旨

氏名 鈴木 康介

自然界に存在する球状タンパク質などのナノメートルスケールの中空構造体では、内部環境が巧みに制御された広いナノ空間を利用することにより、高度な生体機能を実現している。人工系においても巨大中空構造体の構築が達成されているが、その空間サイズを有効に利用した例は極めて少ない。本研究では、24個の配位子と12個のPd(II)イオンからなる $M_{12}L_{24}$ 中空球状錯体の広い内部空間を利用した機能性ナノ空間の構築を目指し、①精密な官能基集積による溶媒空間の構築、②分子包接場として用いた生体分子の内包、③反応場として用いた無機ナノ粒子の精密合成を行った。

第1章では、本研究の背景、目的および概要を論じた。

第2章では、 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体の内部空間の利用を可能にするため、広いナノ空間を持つ球状錯体骨格の設計と、錯体内への官能基集積手法の開発を行った。まず、配位子骨格の設計により、直径4.6、6.3、7.3 nmの巨大な球状中空錯体を定量的に構築することに成功した。また、球状錯体内部に24官能基を定量的に導入することに成功し、ナノ空間の内部環境を制御する手法を確立した。

第3章から第5章では、球状錯体の内部空間に官能基を高密度集積することにより、錯体外部の溶媒との相分離をナノメートルスケールで実現し、ゲスト分子を溶解可能なナノ溶媒空間を構築できることを見出した。まず第3章では、球状錯体内に柔軟なアルキル鎖およびテトラエキエチレンオキシド鎖を集積することにより、疎水性および親水性のナノ溶媒相の構築に成功した。疎水相の極性およびゲスト分子の溶解性は、錯体内のアルキル鎖の密度を変えることにより自在に制御可能であることを明らかにした。

第4章では、一般的な有機相とも水相とも混ざらない第3の相として特異な挙動を示すフルオラス相を球状錯体内の孤立空間で構築し、フッ素性分子の溶解を検討した。この錯体の単結晶X線結晶構造解析より、明確な構造を持つ球殻構造と流動的な内部空間を確認した。また、この錯体の内部にはペルフルオロオクタンが選択的に溶解することを明らかにした。

第 5 章では、常温で固体として存在する芳香族分子であるコロネン 24 分子を球状錯体の内部空間に集積することにより、局所的な芳香族相を構築した。芳香族ナノ相へのフラーレン C₆₀ の溶解挙動を ¹³C NMR により追跡したところ、球状錯体内に C₆₀ が高濃度に溶解することを確認した。

第 6 章では、タンパク質の疎水ポケットに見られるアミノ酸残基が精密に配置された空間を球状錯体の内部空間に構築した。円偏光二色性(CD)測定の結果、球状錯体内にキラルなアミノ酸残基を集積することにより、球状錯体の骨格部位に不斉が誘起されることが明らかになった。この錯体内には小さなタンパク質にも匹敵する残基数のアミノ酸が集積可能であることを見出し、球状錯体の内部空間にタンパク質を内包できる可能性を示した。

第 7 章では、球状錯体内のナノ空間を物質包接場として利用することにより、生体高分子であるタンパク質の内包を行った。DOSY 測定の結果、直径 6.3 nm および 7.3 nm の球状錯体内に球状タンパク質のユビキチンを内包することに成功した。

第 8 章では、球状錯体内の広いナノ空間を反応場として用いることにより、無機材料の精密合成を行った。グルコースを内部に配置した球状錯体の内部でテトラメトキシシランの縮合反応を行うことにより、従来手法では粒径制御が困難であった直径 5 nm 以下のシリカナノ粒子を精密に合成することに成功した。また、球状錯体の内部空間のサイズや、テトラメトキシシランの添加量を変えることにより、生成するシリカナノ粒子の粒径と分子量を制御できることを見出した。

第 9 章では、本研究の総括と今後の展望を論じた。

以上、本論文では、一義構造を持つ球状錯体の広いナノ空間を有効に利用することにより、官能基集積によるナノ溶媒相の構築、分子包接場として用いたタンパク質の内包、反応場として用いた無機ナノ粒子の精密合成に成功した。今後、数ナノメートル径のナノ空間を用いた科学は、様々な生体高分子の内包やその構造解析への利用、機能性高分子材料の合成へのさらなる展開が期待される。

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。