

審査の結果の要旨

氏 名 相 見 順 子

近年、自己組織化などの分子の秩序配列を利用したナノレベルでの構造制御により、新しい機能を開拓する研究が注目されている。溶液系におけるホスト・ゲスト化学や、非共有結合を利用した液晶分子設計、高分子の相分離構造など、水素結合や π 電子相互作用のような比較的弱い分子間力を巧みに利用することで、単分子では実現することのできない機能を達成することができる。本論文ではまず、自己集合により形成されるナノ空間を有する超分子箱形集合体を用いて、「不斉炭化水素のキラルセンシング」や「非極性溶媒中のソルバトクロミズム」という、これまで分子認識化学において対象外とされてきた課題を達成した研究について、その基礎的理解と機能開拓を述べている。さらに、後半では、マテリアルへの応用展開として、精密合成された高分子を用いる機能性材料の開発について述べている。

序論ではまず、過去に報告されたナノ空間を有する超分子集合体について、その設計と機能について述べている。そして、ナノ集合体のさらなる展開を探索するための分子設計として、共役ポルフィリンからなる動的集合体を提案している。さらに、後半では、マテリアル開発において背景となる高分子の精密合成と、ジブロック共重合体が自己集合して形成するマイクロ相分離構造の理論と応用について概観している。特に、ブロック共重合体が形成するシリンダー構造を利用したブロックコポリマーリソグラフィーに注目し、それらを元にした新たな機能性高分子材料の分子設計を提案している。

第1章では、アルキニレン架橋ポルフィリン二量体が自己集合して形成する箱形集合体の動的挙動と機能について、詳細に調べている。まず、アルキニレン架橋鎖の異なる3種のピリジル亜鉛ポルフィリン二量体を合成し、その架橋鎖の長さによる構造異性体（直交形・平面形）の形成挙動について述べている。そこから、ジアルキニレン架橋ポルフィリン二量体が、ベンゼンや四塩化炭素のような誘電率2.2から2.5程度の炭化水素等の溶媒中で、直交形・平面形のコンフォメーションに平衡の差を生じ、その結果溶液の色を変化させる「ソルバトクロミズム」を生じることを明らかにしている。ここでは、箱の内部空間が溶媒分子の形に合わせるように箱を歪め、 π 共役構造の異なる集合体を形成することで溶液の色が変化するというソルバトクロミズムの極めて新しい概念を提示している。さらに、直交形超分子集合体がキラリティーを有することを、キラルHPLCを用いた光学分割により証明している。そして、このキラルな超分子集合体の不斉炭化水素のセンシングに応用できることを示している。特に、テトラアルキニレン架橋ピリジル亜鉛ポルフィリン二量体

が、リモネンなどの様々な不斉炭化水素溶媒中で円二色性を示す事を明らかにしている。得られたCDスペクトルが集合体の光学分割で得られたものと同じであったことから、箱形集合体は不斉炭化水素中で鏡像異性体間に平衡の偏りを生じたものと結論づけている。このような、超分子化学的アプローチによる「非極性溶媒中でのソルバトクロミズム」や「不斉炭化水素のキラルセンシング」を広く達成できた例は今までなく、その意義は大きい。

第2章では、ブロック共重合体が形成するナノ構造を利用したテーラーメイドナノ炭素材料の開発を目的に、ポリビニルアセチレンブロック共重合体の合成と性質について詳細に調べている。加熱により炭素化されるポリビニルアセチレン (PVA) と、一方、熱分解するソフトなポリマーから成るブロック共重合体を用いた、マイクロ相分離構造を鋳型とするナノ炭素材料の設計方法を提案している。集合体のドメインの大きさをナノメートル単位で制御することを目的に、原子移動ラジカル重合 (ATRP) を用いてトリメチルシリル保護したビニルアセチレン (VATMS) の重合、それに続くブロック伸長反応について述べている。触媒配位子や溶媒、温度の重合制御に与える影響を調査し、重合温度を下げることで副反応を抑えることができ、分子量分布の狭いポリマーが得られる事を示している。また、還元剤存在下、少量の銅触媒を用いて重合するARGET (Activator Regenerated by Electron Transfer) ATRPが、重合制御に効果的であることを示している。さらに、ポリメチルメタクリレート (PMMA) などをマクロイニシエーターとしてVATMSをブロック伸長し、テトラブチルアンモニウムフルオリドで脱保護することでPVAを含む初めてのブロック共重合体を報告している。これらの共重合体フィルムの相分離に関する情報を、DSCやAFM、GISAXSを用いて調査している。さらに加熱によってPMMAが熱分解され、同時に炭素収率が上昇することを示し、今後のナノ炭素材料への応用展開につなげている。

第3章では、第1章で展開したポルフィリン超分子化学と、第2章で行ったジブロック共重合体の精密合成と性質の二つの研究を背景としたさらなる応用展開として、導電性マテリアルの開発を目的とした分子設計について述べている。ジブロック共重合体が形成するシリンダー構造にフタロシアニンが埋め込まれた、高効率キャリアパスを有する導電性マテリアル設計を提案し、PS-*b*-PMMAブロック共重合体のATRPによる精密重合と、1,3-双極子付加環化反応を用いて、フタロシアニン含有ブロック共重合体を合成する方法を示している。得られた高分子のフタロシアニン末端が、薄膜中で π スタックを形成することを示し、さらにブロック共重合体が基板に垂直なヘキサゴナルシリンダー構造を形成していることを述べている。高分子薄膜への紫外光照射後のAFMおよびTEM、SEM測定を用いて、垂直配向ヘキサゴナルシリンダー構造を支持する結果を示している。この結果は、単に導電性マテリアルや、リソグラフィーマスクとしての可能性を示したのみでなく、強く相互作用する官能基を末端に有するブロック共重合体が相分離構造へ影響することを示唆しているという基礎化学的な知見が得られた点においても大変意義深い。

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、ナノ空間を有する超分子集合体の動的な挙動を活かして、今まで超

分子化学において困難とされてきた炭化水素の分子認識に成功している。さらに、マテリアルへの応用を展開し、高分子の自己集合挙動を利用した機能性材料設計の新しいアプローチが提案されていると同時に、その実現について述べられている。これらの成果は、今後の超分子化学や高分子化学の応用展開、特に有機導電性材料の発展に寄与するところが大きい。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。