

論文審査の結果の要旨

氏名 栗谷 真澄

マクロサイクルは、外界とは異なる化学的環境の内部空間を提供する環状分子であり、その主骨格への化学修飾や内孔の空間に基づき、ゲスト分子の認識や反応性制御などの内部機能を発現する。さらに、これらの機能性マクロサイクルがさまざまな様式で自己集合することにより、サブミクロンからマイクロメートルオーダーに至る空間機能を有する高次構造体を構築する。これらのマクロサイクルおよびその集合体における内部空間の機能は、環の内孔に配列する機能性部位の種類と配置により制御される。このような内向型機能性部位として、環内に金属イオンを配置すれば、酸化還元や配位特性など金属イオンの特徴的な物性とマクロサイクルの立体的な効果が協同的に作用し、新たな内部機能を実現しうる。本研究では、内側に複数の金属配位部位を有する大環状配位子を用いることにより、金属イオンとマクロサイクルからなる機能性超分子構造体を構築することを目的とした。まず、内側に二カ所のフェナントロリン金属配位部位を有する大環状配位子と金属イオンとの反応により、環内に二核の同種ないし異種金属イオンを配列した金属内包マクロサイクルを構築した。また、長鎖アルキル側鎖を付与した大環状配位子を用いることにより、マクロサイクルおよびその錯体の超分子集合体を構築することに成功した。

本論文は全4章からなり、第1章では天然および人工のマクロサイクルとその集合体の機能に基づき、本研究の背景と目的が詳述されている。

第2章では、ビスフェナントロリン骨格を有する大環状配位子の内孔における、同種および異種金属イオンの二核精密配列について報告している。まず、金属イオンを配列させるマクロサイクルとして内側に二カ所のフェナントロリン部位を有する剛直な大環状配位子を設計、合成した。この配位子と金属イオンを反応させることにより、環の内孔に Zn(II)イオンあるいは Cu(I)イオンを配列したホモ二核金属内包マクロサイクルを構築した。錯体形成の挙動は、¹H NMR スペクトルおよび紫外可視吸収スペクトルにより追跡し、それぞれ錯体形成の安定度定数を見積もった。また、ホモ二核 Zn(II)マクロサイクルの構造は、X線結晶構造解析により確認され、フェナントロ

リン部位に結合した Zn(II)イオンにはさらに二つのトリフルオロ酢酸アニオンが結合し、正四面体型四配位の配位構造をとることが明らかとなった。さらに、同種だけではなく異種の金属イオンを環内配列にも成功した。この大環状配位子に Zn(II)イオンと Cu(I)イオンを等量添加したところ、環内の二カ所のフェナントロリン部位に Zn(II)イオンと Cu(I)イオンが一つずつ結合したヘテロ二核 Zn(II)-Cu(I)マクロサイクルが、90%以上の高効率で生成した。溶液内平衡の解析により、この高いヘテロ選択性がホモ二核 Cu(I)マクロサイクルの相対的に低い安定性に由来することが明らかになった。

第3章では、長鎖アルキル鎖を有する大環状配位子およびその錯体の会合挙動を論じている。溶媒極性に応答した会合挙動の制御を指向し、6本の長鎖アルキル側鎖を付与したビスフェナントロリン大環状配位を新たに設計・合成した。この配位子は、シクロヘキサンなどの低極性溶媒中において積層会合し、長さ数マイクロメートルの繊維状構造を構築することが、 $^1\text{H NMR}$ スペクトル、紫外可視吸収スペクトル、および AFM による形状観察から明らかとなった。さらに、本配位子は金属イオンと反応することにより、サブミクロンからマイクロメートルオーダーに及ぶ超分子会合体を構築することを明らかにした。本配位子と塩化亜鉛から形成されるホモ二核 Zn(II)マクロサイクルは、低極性溶媒中において粒状の会合体を生成した。一方、本配位子は塩化鉄(III)と反応することにより、長さ数マイクロメートルの繊維状会合体を構築した。大環状配位子の部分構造を有する配位子を用いたモデル実験から、この繊維状会合体はプロトン化された配位子と FeCl_4^- の塩状積層体であることが推定された。また、このような塩状積層体は、本配位子と酸との反応からもその生成が示唆された。

第4章では、本論文の総括と、今後の展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、内側に二カ所の金属配位部位を有する大環状配位子を用いることにより、ナノサイズの金属内包マクロサイクル、およびマクロサイクルの自己集合体の構築を行った。本研究成果は、超分子会合によるナノからマイクロメートルに至る分子構造の定量的な構築に有用な方針を与えるものであり、理学の発展に大いに貢献するものである。よって、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。なお、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ものと認める。