

審査の結果の要旨

氏名 岩佐 淳司

本論文では、折れ曲がった二座配位子 (L) と平面四配位性の金属イオン (M) から、人工の単一分子としては最大の構成成分を有する新規 $M_{24}L_{48}$ ($n = 24$) 球状錯体が合成された。合成した $M_{24}L_{48}$ 錯体の一義性・多成分性に着目し、配位子のわずかな混合比の違いが最終構造に劇的に影響する創発的自己集合挙動が見いだされた。また、配位子の折れ曲がり角度と自己集合により得られる構造の相関関係を明らかにし、予測に基づいて $M_{24}L_{48}$ 錯体を合理設計できることが示された。さらに、その骨格内面に多数官能基の一義的集積することで機能性 $M_{24}L_{48}$ 球状錯体を構築された。

第1章では、本研究の概要とその研究背景、そして本研究の学問的意義について論じられた。

第2章では、新規構造である $M_{24}L_{48}$ 錯体の合成を行った。新たに 149° の折れ曲がり角度を有する配位子を合成し、それを二価のパラジウムイオンと混合し DMSO 中、 70°C で加熱攪拌することで、目的とする $M_{24}L_{48}$ 錯体の新規合成が成された。 $M_{24}L_{48}$ 錯体は直径 5 nm にもおよぶ巨大構造であり、構成成分数 (72 成分) は人工系の単一分子としては最大である。

第3章では、折れ曲がり角度と錯体組成の関係をより精査するために、既知の $M_{12}L_{24}$ 錯体を構築する 127° に折れ曲がった二座配位子および、前章で合成した 149° の折れ曲がり角度を有する配位子の、二種類の配位子を混合しての錯形成が行なわれた。二種類の配位子を混合することで、系内の平均の折れ曲がり角度を連続的に変化できる。例えば、1:1 の混合比での平均角度は、 127° と 149° のちょうど中間の 138° である。この混合比の配位子溶液に二価のパラジウムイオンを加えて錯形成したところ、DOSY NMR および CSI-TOF-MS から混合した化学量論比に従って二種類の配位子が混じり合って $M_{24}L_{48}$ 錯体を構築していることが確認された。対照的に、 $M_{12}L_{24}$ 錯体は全く観測されなかった。混合比を連続的に変化させて錯形成を行なったところ、いずれの混合割合でも、2種類の球状錯体は決して混じり合わなかった。平均折れ曲がり角度が 134° では、本来は $M_{12}L_{24}$ 錯体を構築する配位子が多数含まれているにも関わらず、 $M_{24}L_{48}$ 錯体のみ

が選択的に構築していた。一方で、わずかに平均折れ曲がり角度を小さくした 131° では、 $M_{12}L_{24}$ 錯体のみが選択的に得られた。配位子の折れ曲がり角度と錯体構造の相関を系統的に明らかにしただけでなく、平均角度にして 3° 以下のほんのわずかな違いにより得られる球状錯体の全く異なる構造を得ることが明らかにされた。

第4章では、配位子の折れ曲がり角度と錯体構造の知見を基に、経験予測に基づいた $M_{24}L_{48}$ 錯体の合成が行なわれた。前章で得られた知見から、折れ曲がり角度が 134° から 149° の間では、 $M_{24}L_{48}$ 錯体が構築すると予想された。そこで、実際に折れ曲がり角度が 147° 、 143° および 135° の二座配位子を新たに合成し、二価のパラジウムイオンとの錯形成を行った。各種 NMR、質量分析および X 線結晶構造解析により、いずれの配位子からでも $M_{24}L_{48}$ 錯体の生成を確認した。多数成分の自己組織化生成物を予測することはこれまで困難であったが、本章では、配位子の折れ曲がり角度というシンプルなパラメータを指標として、経験予測を基に $M_{24}L_{48}$ 錯体の合理合成が成された。

第5章では、前章の知見によりデザインして $M_{24}L_{48}$ 錯体を合成できるようになったことを利用し、 $M_{24}L_{48}$ 錯体の機能化が検討された。48個のアルキル長鎖を集積した $M_{24}L_{48}$ 球状錯体を合成し、各種 NMR、質量分析および X 線結晶構造解析により構造決定された。その錯体内は確かに疎水性の環境であり、錯体内に15分子の疎水性ゲストを包接できることが示された。同様の設計で様々な官能基を集積できることから、 $M_{24}L_{48}$ 球状錯体骨格が機能性官能基の集積場や種々の性質のナノ相の構築に有用であることを示された。

以上の結果より、本研究では $M_{24}L_{48}$ 錯体に着目し、その新規合成、多成分に由来する性質評価、合理設計法の開発および機能化を行った。 $M_{24}L_{48}$ 錯体は人工の単一分子としては最多成分 (72 成分) を有する分子である。本研究を通じて、多数成分の超分子錯体の構築法を確立しただけでなく、これまでの少数成分の化学では見えてこなかった、多成分構造における分子の対称性の重要性や、分子レベルでの創発現象および多数の官能基を集めた際の性質などを見いだすことができた。これらの知見は、多数成分を人工的に集積するボトムアップ的な分子集合体の構築に新たな設計指針を与えるだけでなく、未だ明らかにされていない自然界での自己集合の詳細な機構を解き明かす一端になると期待できる。

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。