

## 審査の結果の要旨

氏名 張維

超分子ポリマーは、可逆的かつ方向性をもった二次的相互作用によりもたらされる、モノマー分子の集合体として定義される。それらは、バルク状態と同様に、希薄および濃厚溶液中において高分子的性質を示す。生体系において、自己集合体は重要な役割を担っていることはよく知られている。予想を越えた高度な機能を発現し得る超分子ポリマーには、近年、ますます注目が集まっている。本論文では、自己組織化したヘキサベンゾコロネンからなる超分子ブロック共重合体について広く検討している。

第1章では、超分子ポリマーに関する基本概念と最近の動向について説明している。はじめに、超分子ポリマーの定義と最近の報告例を挙げ、次に、電子機能を有する一次元の超分子ポリマーについて述べている。また、キラルメモリ、“sergeant and soldier effect”、“majority rule”といった不斉に関わる現象について議論している。最後に、本研究で対象としたヘキサベンゾコロネンが形成する自己組織化ナノチューブについて述べている。

第2章では、炭素リッチな集合体と配位化学の融合を目的に、配位子を有する両親媒性ヘキサベンゾコロネンを設計している。この目的を達成する第一段階として、分子末端にピリジル基をもつヘキサベンゾコロネン誘導体の金属錯体形成について詳細に検討している。その結果、Pt(II)が配位した誘導体が自発的に組織化し、グラファイトナノチューブを形成することを明らかにしている。また、これが金属ナノクラスタ形成の種として利用できる可能性について言及している。ピリジンを含むヘキサベンゾコロネンを用いることで、3種類の分子的に複合化したピリジン-Pt(II)配位層の開発に成功している。配位化学には様々な遷移金属イオンが適用でき、それらの還元によって金属クラスタの形成が期待されると述べている。金属イオンで被覆したヘキサベンゾコロネンナノチューブを種またはテンプレートとして利用する試みは、さらなる検討に値するテーマであると指摘している。

第3章では、この金属イオンで被覆したナノチューブを利用して、異種分子グラフェンの段階的集積化により、ナノスケールで前例のない直線状有機ヘテロ接合体の実現について述べている。2種類の異種半導体材料のヘテロ接合は、特異な電気特性をもたらすことが予想されており、特に有機薄膜太陽電池への応用が期待される。本研究では、分子集合体の本質的問題である動的特性を克服する手法を見出している。わずか3 nmの薄い面が非共有結合的に接合した構

造体が、長距離の励起エネルギー移動を達成するという顕著な発見について述べている。とりわけ強調している点として、発光性を有するひとつのナノチューブセグメントが、ヘテロ接合により完全に消光するという事実から、多数の $\pi$ -スタックしたヘキサベンゾコロネンのアレイを数 $\mu\text{m}$ のオーダーで励起エネルギーが伝搬されている可能性を指摘している。

第4章では、ナノチューブ状集積体におけるラセンキラリティーの誘起と、その不揮発性メモリ効果について述べている。分子レベルから超分子レベルへのキラリティーの翻訳を通じて、特定のジアステレオマーを選択的に作成することに成功し、その後、キラル補助基の除去によってエナンチオマーへの変換を実現している。このナノチューブの末端は動的であるが、内部では構造が固定化し、不斉の偏りが生じて、安定なエナンチオマーが得られたと結論づけている。これまでの、超分子キラリティーへの理解を考慮すると、この系で観測された不揮発性キラルメモリ効果は顕著であり、ナノスケールにおけるキラリティーの研究を誘起する可能性があると述べている。

第5章では、ヘキサベンゾコロネンナノチューブにおけるブロック共重合体の形成過程に関する立体選択性を系統的に研究している。ラセンの巻き性は、生体高分子において重要な構成要素の一つであり、また、自然界で一方向巻きのみが形成される起源と関連づけて考えられている。さらに、自己集合体のラセン情報が伝搬・複製されるメカニズムは生体系とも関連しており、非常に重要な課題である。しかし、従来の超分子集積体は動的な挙動を示すため、この課題は未だ達成されていない。本研究では、ラセンの巻き性が異なる分子グラフェンの逐次的二段階超分子ポリマー形成においてラセン不斉が伝搬されることを述べている。マクロイニシエーターは、グラフェン分子の集積化により調製し、金属イオン配位殻で覆うことで安定化している。このポリマーの第二セグメントは、たとえモノマーがキラルであってもイニシエーターの巻き方向に従わなければならないという特性を利用し、第一セグメントのナノチューブの巻き性を接合する第二セグメントに伝搬させることを見出している。キラルモノマーが共重合に使われる際、第二セグメントの巻き性はマクロイニシエーターの巻き性によって決定されることを述べている。

以上、金属配位層を有するヘキサベンゾコロネンナノチューブの開発、そのナノチューブを利用した異種ナノチューブセグメントの線形ヘテロ接合の実現および、光電子物性の解明について報告している。さらに、このヘテロ接合ナノチューブの形成原理を利用し、ナノスケールでの不斉伝搬について述べている。これらの成果は、今後の有機材料化学、特に有機薄膜太陽電池などの有機半導体材料開発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。