

## 審査の結果の要旨

氏名 梶島 真一郎

生体に見られるような複雑な階層的組織構造をナノスケールの原子・分子を集積して作り出す手法として、まず明確な組織構造を持つ分子ユニットを作製し、そのユニットを集積して組織化する、という階層的手法が注目されている。本論文は、ユニットとなる一次構造をつくる相互作用として、強く方向性のある配位結合および水素結合を用い、それぞれの結合の特徴をふまえた安定で明確な構造体の作製、ユニットの集積手法、そして集積化された組織体の構造と機能について述べたもので、5章からなる。

第1章は序論であり、生体の精緻な階層構造、階層的手法による組織構造形成に関する研究を概説した上で、分子ユニットに求められる二つの特性、つまり明確で安定な構造とユニットの集積を可能とする機構、を実現するための相互作用として、配位結合と水素結合を選択した根拠を示している。次に、それぞれの相互作用の特色を生かした研究対象として、優れた触媒作用が期待される多元素金属クラスター及び多様で高機能が期待される二次元水素結合性超分子組織体を取り上げ、その特色や機能、および研究の現状を述べ、本論文で展開されている研究の意義を明確に示している。

第2章では、配位結合を用いた前周期遷移金属元素であるチタン(Ti)と後周期遷移金属元素であるルテニウム(Ru)を硫黄配位子で二重架橋した異種二核錯体をユニットとして用い、多元素金属クラスターの階層的構築するための方法論の確立について述べている。異種金属多核クラスターの特性や機能に重要な金属間相互作用は、それだけでは安定な構造を維持できないため、強い結合能をもつ硫黄配位子で架橋した安定性の高い二核錯体がユニットとして優れていることを示した上で、金属錯体を集積するための方法として、塩基を用いた配位不飽和金属種の生成と硫黄の多座配位能を利用するという新しい方法論を提唱している。

この方法論の基本ユニットとなる Ti-Ru 異種二核錯体を良好な収率で合成し、その構造を X 線結晶構造解析で詳細に示している。次にこのユニットに対し、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、白金、および金錯体を集積化させた新規な異種金属三核クラスター、二核錯体同士が集積した四核クラスター、さらには三核クラスター同士がさらに

集積してできた異種金属六核クラスターなど、これまでにほとんど方法が確立されていなかった異種金属クラスターの作製に成功している。いずれのクラスターにおいても、ユニットとして用いた Ti-Ru 異種二核錯体の構造は維持されており、安定なユニットを効率よく活性化させて集積させるという階層的な手法が、異種金属クラスターの作製方法として有効であることを実証している。また、これらのクラスターの構造は、すべて X 線構造解析で詳細に明らかにしており、新たに金属-金属間結合の生成を指摘するとともに、酸化に伴う金属間結合の移動、アルキン付加体の生成など、これまでにない新しい知見を得ている。

第3章では二次元水素結合網で形成される厚さがナノメートル・スケールのシート状構造体をユニットとして用い、シート状構造体が集積した超分子ゲルおよび超分子カプセルについて述べている。まず結晶中で二次元水素結合を形成するスルファミド化合物に着目し、両側の側鎖構造を適切に設計することで自己集積により二次元シート状構造体ができることを明らかにしている。次いで形成されたナノシート状構造体の構造について、赤外吸収スペクトル法や X 線回折法を用いて検討しており、二次元水素結合網により形成されたシート状構造体がラメラ状に積層した集積構造を形成すること、さらに疎水性および親水性の側鎖末端を持つ非対称置換した誘導体を用いると、親水性および疎水性という異なる両親媒性表面を持つことを明らかにしている。さらに非対称置換誘導体が有機溶媒から水まで広範な媒体をゲル化するだけでなく、有機溶媒-水二相系もゲル化するという優れた特性を持つことを見だし、その構造や特性の詳細を述べている。

また非対称置換誘導体の二次元シート構造体が階層的に集積した膜を持つ超分子カプセルの作製法と構造解析、そしてマイクロリアクターなどへの応用に向けたマイクロカプセルとしての特性と機能も報告している

第4章では、本論文の総括し、今後の展望を述べており、第5章は補遺である。

以上のように本論文は、ユニットとなる一次構造をつくる相互作用として、強く方向性のある配位結合および水素結合を用い、それぞれの結合の特徴をふまえた安定で明確な分子ユニットの作製、効率的なユニットの集積手法、そして集積化された組織体の構造と機能について述べたもので、配位化学、有機化学および超分子材料学の発展に大きく貢献するものといえる。

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。