

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 深谷 菜摘

論 文 題 目 Seed-initiated Assembly of π -Conjugated Molecules
in Aqueous Media

(水媒体中における π 電子系集合体の種重合)

論文審査担当者

- 主 査 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授
博士 (工学) 山口 茂弘
- 委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授
博士 (工学) 伊丹 健一郎
- 委 員 名古屋大学物質科学国際研究センター 教授
博士 (工学) 斎藤 進
- 委 員 名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所 教授
博士 (工学) 柳井 毅

論文審査の結果の要旨

π 共役分子集合体は、 π 共役骨格の分子間相互作用に起因して特異な光・電子物性を発現するため、機能性材料の鍵骨格として有望である。優れた機能をもつ集合体の創出には、構造要素を精密に制御するための精密超分子重合が鍵となる。その有用な手法として準安定状態を利用する種（たね）重合法が挙げられる。しかし、水媒体中では、疎水効果により準安定な集合体が複数形成しやすく、望みの集合体への転移に関わるエネルギーランドスケープの制御が難しい。水媒体中での種重合の実現は超分子化学分野において挑戦的な課題のひとつであり、種重合に適した準安定状態を形成させる分子設計指針の確立が重要である。申請者は、 π 共役部位に働く疎水効果に着目し、水溶媒中において種重合を実現する π 電子系の創出と、 π 電子系分子集合体の機能開拓に取り組んだ。

まず取り組んだのが、疎水効果を利用する準安定状態の設計と種重合である。疎水性分子骨格であるピレニル基とフェニル基をアミド化反応によりアミノ酸の C 末端と N 末端に導入したジアミド誘導体は、水媒体中で誘導期を伴いながら時間発展的に一次元状の超分子ポリマーを形成した。誘導期において、ジアミド誘導体は疎水効果により芳香環部位が近接するように折りたたまれた準安定状態を形成することを理論計算により明らかにした。この誘導期に種を添加することで、水媒体中での種重合を達成した。疎水効果による折りたたみ構造の形成が、種重合を実現する鍵になることを示す結果である。

次に、水媒体中において準安定な折りたたみ構造を形成する新たな π 共役分子の開拓と種重合に取り組んだ。アミド基を介してフェニル基を導入したジチエニルジケトピロロピロール (TDPP) 誘導体が、疎水効果によりフェニル部位が TDPP 部位側へ折りたたまれた構造を安定構造としてとることを理論計算により予測した。そこで実際に、TDPP 誘導体を合成し、自己集合特性を評価したところ、速度論的に安定化された単分散状態の発現を確認した。得られた準安定状態を利用することにより、TDPP 誘導体の超分子重合の速度と超分子ポリマーの長さの制御に成功した。疎水効果によるフォールディングの利用が、 π 共役分子の種重合を達成するための有効なアプローチとなることを実証した。

さらに、水媒体中での π 電子系二次元状集合体のサイズ制御に取り組んだ。異なる疎水基と親水基を導入した種々の両親媒性 TDPP 誘導体を合成し、熱力学的、速度的な評価と理論計算により自己集合特性を明らかにし、二次元集合体の種重合を達成した。得られた集合体の過渡吸収分光を測定し、コヒーレントな分子振動に関する知見を得た。二次元状集合体の種重合の実現と、光励起ダイナミクスの制御において、疎水性・親水性部位の分子設計の重要性を示す結果である。

以上のように申請者は、水媒体中における π 共役分子の熱力学的、速度論的な集合挙動に関する理解を深めるとともに、水媒体中における π 電子系超分子ポリマーおよび π 電子系二次元状集合体の種重合を実現する分子設計指針を確立した。これらの知見は、今後の光・電子機能性を指向した超分子化学、有機材料化学の発展に資する成果といえる。よって申請者は、博士(理学)の学位を授与される資格があるものと認められる。