

論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第8条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

○氏名	坂東 勇哉 (ばんどう ゆうや)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 851 号
○授与年月日	2012 年 9 月 25 日
○学位授与の要件	本学学位規程第 18 条第 1 項 学位規則第 4 条第 1 項
○学位論文の題名	周辺修飾によるアニオン応答性分子の超分子組織化
○審査委員	(主査) 民秋 均 (立命館大学薬学部教授) 前田 大光 (立命館大学薬学部准教授) 花崎 知則 (立命館大学生命科学部教授)

<論文の内容の要旨>

π 共役系素子の集積化によるナノスケール組織構造の構築は、特異な電子・光物性を示すマテリアルへの展開の基礎となる技術である。組織構造を構築する上で、 π 共役系アニオンレセプターであるジピロリルジケトンホウ素錯体は、ビルディングユニットとして有用であり、実際にレセプター分子のみでの集積化や、動的構造変化 (ピロール環の反転) をともなうアニオン会合、レセプター-アニオン会合体 (平面状アニオン) とカチオンからなる電荷種集合体形成を可能とし、静電相互作用も組み込んだ次元制御された超分子組織化へと展開できる。そこで、坂東氏は、機能の多様性・新規機能性を付与することを目的とし、 π 共役系アニオンレセプターの構成ユニットであるピロール環 β 位を基点として、ポルフィリン化学に汎用されるピロールライブラリーを参考にして、レセプター修飾を基盤とした超分子組織体の形成を行った。とくに、ピロール環 π 平面領域の拡張や、ホウ素配位子導入などの周辺修飾を基軸とした、単分散 (一分子) 状態から分子集合体状態それぞれに対する光・電子物性の制御や、集合体形成 (結晶やソフトマテリアルなど) による機能化、および導電性材料への展開を検討した。

坂東氏は、ピロール環 α 位修飾とは異なり、多段階の合成ステップが必要な β 位修飾型レセプター分子を研究展開の目的に応じて十数種類以上を合成し、 π 共役系アニオンレセプターの構造や電子・光物性、アニオン応答性などの基礎物性と分子構造との関係を明らかにした。とくに単分散状態では、 β 位修飾を基点とした機能化としてレセプター分子構造に着目し、周辺修飾とアニオン会合によるレセプター動的構造制御に基づいたキラル光学特性の制御が可能であることを明らかにした。さらにレセプター、およびレセプター-ア

ニオン会合体と対カチオンからなる集合体（結晶、ソフトマテリアル）の形成に成功し、周辺修飾によるパッキング構造と物性の制御が可能であることを明らかにした。

<論文審査の結果の要旨>

本研究によって、キラル配位子によりホウ素周辺修飾されたレセプター分子は、 β 位置換基の種類依存した発光特性の制御、アニオン応答性ピロール環ねじれの制御を可能にし、キラル光学特性である円偏光発光(CPL)のアニオンによるスイッチングに成功した。一方、集積化に適した縮環型レセプターを開発し、単結晶 X 線構造解析と固体状態における物性測定を組み合わせることで、分子間相互作用が物性に及ぼす影響を明らかにした。とくにレセプター-アニオン会合体を形成することでレセプター- π 平面間相互作用を脂溶性対カチオンが阻害し、UV/vis 吸収および蛍光波長の短波長シフトや、電荷移動度の 1000 分の 1 程度への低下など、固体物性の制御が可能であることを明らかにした。さらに、固体状態での固定化された集合体とは対照的に、長鎖アルキル導入によるソフトマテリアル（液晶、超分子ゲル）形成を行い、中間相状態でのレセプター集合体およびレセプター-アニオン会合体と対カチオンからなる電荷種集合体が、周辺修飾や温度に応じた多様な集積構造の形成および制御が可能であることを見出した。

以上の内容をふまえ、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) これまで、CPL の外部刺激による制御がほとんど達成されていなかったのに対し、アニオンレセプター分子への適切な周辺修飾を行うことによって、アニオン応答性の CPL 制御を実現したことは、特筆される。
- (2) アニオンレセプター分子およびそのレセプター-アニオン会合体の単結晶 X 線構造解析により決定した分子構造およびパッキング構造と、発光特性や電荷移動度特性などの固体物性との関係を明らかにし、かつ外部刺激により制御可能であることを見出したことは、評価に値する。
- (3) アニオンレセプター分子のみからなる集合体、およびレセプター-アニオン会合体と平面状カチオン塩からなる電荷種集合体を基盤としたソフトマテリアル（液晶、超分子ゲル）を形成し、その集合形態を周辺修飾により制御し、電荷種間の相互作用の制御が可能であることを見出したことは、評価に値する。
- (4) 集合構造規制が可能な湾曲型 π 縮環ユニットを導入したレセプター分子を開発し、ソフトマテリアル形成に有利であることを明らかにしたことは、評価に値する。

本論文の審査に関して、2012 年 7 月 27 日（金）14 時 00 分～15 時 00 分イーストウイング 6 階生命科学部・薬学部演習室 1 において公聴会を開催し、申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は学位申請者 坂東勇哉氏に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より、アニオン応答性分子の集合体状態および単分散状態における種々の変化過程などに関して質疑がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果をふまえ、本論文は博士

の学位に値する論文であると判断した。

<試験または学力確認の結果の要旨>

本論文の主査は、本論文提出者と本学大学院理工学研究科総合理工学専攻博士課程後期課程在学期間中に、研究指導を通じ、日常的に研究討論を行ってきた。また、本論文提出後、主査および副査はそれぞれの立場から論文の内容について評価を行った。

本論文提出者は、本学学位規程第 18 条第 1 項該当者であり、論文内容および公聴会での質疑応答を通して、本論文提出者が十分な学識を有し、課程博士学位に相応しい学力を有していると確認した。また、本論文提出者は理学的な面においても学術的な面においても国際的に評価される研究を行っており、7 編におよぶ国際学術誌における論文掲載、とくに CPL の化学刺激による制御に関して *NPG Asia Materials* 誌でハイライトされ、また固体状態における物性制御に関して *Chem. Eur. J.* 誌で口絵に採択されるなど、量的ならびに質的に優れた研究業績により後期課程 2 年半在学での修了が適当と判断した。

以上の諸点を総合し、本論文提出者に対し、本学学位規程第 18 条第 1 項に基づいて、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することが適当であると判断する。