

# 主 論 文 要 旨

2012 年 6 月 29 日

論文題名

## 周辺修飾によるアニオン応答性分子の超分子組織化

ふりがな ばんどう ゆうや  
学位申請者 坂東 勇哉

主論文要旨

$\pi$  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・光物性を利用した液晶などの導電性材料や、外部刺激応答性マテリアルへ展開が期待できる。 $\pi$  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、機能性素子のビルディングユニットとして機能し、たとえばレセプターのみでの集積化や、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。しかし、これら機能の制御や、多様性・新規機能性を付与するためには、適切な分子設計に基づいたレセプター周辺修飾が不可欠である。そこでレセプターの新規機能開拓を念頭に、ピロール環  $\pi$  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行った。

申請者は博士課程において、①芳香環縮環型レセプターの開発、およびホウ素周辺修飾による、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、②平面状芳香環縮環型レセプターの固体状態集積化、およびアニオン応答性の固体物性の制御、③縮環型レセプターを基盤とした電荷種からなる超分子ソフトマテリアル形成に成功した。①では適切なレセプター周辺修飾に基づいて、アニオン会合する際のピロール環ねじれの制御、および発光特性の制御によって、円二色性吸収のみならず、円偏光発光特性のアニオンによるスイッチングに世界で初めて成功した。②では  $\pi$  共役系を芳香環縮環により拡張することで高い平面性有する集積化に適したレセプターを開発し、固体での発光特性や電荷移動度特性のアニオン応答性を、X 線解析により構造が明確な状態で明らかにした。③において、長鎖アルキル導入によりソフトマテリアル（液晶、超分子ゲル）形成に成功し、放射光 X 線構造解析により、電荷積層型集合体からなるサーモトロピック液晶の形成を明らかにした。とくに周辺修飾によってレセプターの集積化や電荷種間の相互作用を制御が可能であることを見出した。