

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	・毛田 洋平 (はけた ようへい)
○学位の種類	博士 (理学)
○授与番号	甲 第 717 号
○授与年月日	2011 年 3 月 31 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	Supramolecular Assemblies of Anion-Responsive π-Conjugated Molecules (アニオン応答性分子を基盤とした超分子集合体の創製)
○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) 溝口 正 (立命館大学生命科学部准教授)

<論文の内容の要旨>

平面状電荷種を適切に配置することによって、次元制御型超分子集合体の形成が可能となる。構成ユニットとして、平面状カチオンは比較的安定に存在するのに対し、平面状アニオンの場合、過剰電子を π 共役系に非局在化する必要などがあるため、その形成は比較的困難となる。そこで、羽毛田氏は π 共役系アニオンレセプターのアニオン会合体を平面状アニオンとして利用することを着想し、アニオン駆動による複数の平面状構造間の遷移が可能である π 共役系アニオンレセプター (ジピロリルジケトンホウ素錯体) を基盤としたさまざまな超分子集合体の形成を行った。

羽毛田氏はまず、アニオンレセプターの機能化を行うため種々の芳香環導入方法を確立し、それを応用してアニオンレセプター共有結合環状・非環状型多量体の合成に成功した。各種多量体は非常に高いアニオン会合能を示し、非環状多量体ではアニオン駆動型らせん構造など、三次元空間への展開が可能であることを見出した。また、芳香環置換アニオンレセプターは効果的な積層型集合体を固体中で与えることを確認し、その特異的な電子・光物性を検証した。さらに、脂溶性置換誘導体はサーモトロピック液晶や超分子ゲルを形成することを明らかにし、そのアニオン応答性の発現も見出した。羽毛田氏は会合体に共存するカチオン形状にも着目し、形状などをコントロールすることで、固体・ゲル・液晶において電荷積層型集合体を形成することを明らかにした。

<論文審査の結果の要旨>

本研究によって確立されたアニオンレセプターの周辺修飾方法によって、レセプターへの種々の芳香環の導入を実現し、分子集合体を構築するレセプターの基本骨格を容易に得ることが可能となった。また、周辺置換基導入によりレセプターの電子・光物性が制御可能であることを見出した。適切なスペーサーユニットで連結したレセプター二量体はアニオンとの会合によって溶液中で[1+1]型らせん構造を形成するのに対し、四量体は段階的な[1+2]型らせん形成を示し、固体状態においても多様ならせん構造形態の発現を見出した。さらに二量体を出発原料としてアニオンテンプレート共存下での分子内カップリング反応によって環状レセプターを合成し、Cl⁻に対し異常に高い会合能を示すことを明らかにした。一方、サーモトロピック液晶性を示す脂溶性レセプターは炭化水素系溶媒をゲル化し、アニオン会合体形成および嵩高い対カチオンとのイオンペア形成によるゲル溶解を発現することを見出した。対照的に、平面状対カチオンの導入によって、平面状電荷種が交互に配置した「電荷積層型集合体」を基盤としたナノスケールファイバー状組織体からなる超分子ゲルの形成を明らかにした。この組織体は中間相を発現し、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。

以上のことをふまえ、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) レセプターの機能化・自己集合化に必要な不可欠な周辺修飾方法を見出し、種々の誘導体を合成し、それらの基礎物性を明らかにしたことは、評価に値する。
- (2) レセプター多量体の合成を行い、アニオン会合におけるらせん構造の構築に成功し、電子・光物性の解明、および動的構造変化の追跡を実現した。また、非環状型多量体から環状型誘導体の合成を行い、それが異常に高いアニオン会合能を有することを見出したことは、評価に値する。
- (3) 脂溶性レセプターが炭化水素系溶媒をゲル化し、アニオン添加によるゲルの転移挙動を見出し、そのメカニズムを解明したことは、評価に値する。
- (4) レセプター-アニオン会合体を平面状アニオンとして利用し、平面状カチオンを利用した安定な電荷積層型集合体の形成を実現し、固体やゲル、液晶状態において多様な組織構造を与えることを見出したことは、特筆される。

本論文の審査に関して、2011年1月28日(金)13時00分~14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、学位申請者羽毛田氏による論文要旨の説明の後、審査委員によって申請者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。

<試験またな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、13 編におよぶ国際学術誌における論文掲載や、環太平洋国際化学会議（2010 年 12 月）での口頭発表採択など、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、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断する。