

主 論 文 要 旨

2010年 12月 24日

論文題名

アニオン応答性分子を基盤とした超分子集合体の創製

ふりがな はけた ようへい
学位申請者 羽毛田 洋平

主論文要旨

負電荷種（アニオン）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。このとき π 共役系レセプターとアニオンからなる「平面状アニオン」は、たとえば積層構造形成に最適なビルディングブロックになると予想される。しかし、これまで報告されてきたアニオンレセプターは会合能や選択性の向上に重点を置いたものがほとんどであった。 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、ピロール環の反転をともなう効率的な平面状アニオン会合体の形成が可能である。すなわち、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ことから、レセプター骨格を基盤としたさまざまなアニオン応答性超分子集合体の形成が可能になると考えられる。そこで、これまで未解明であったレセプター周辺置換基の修飾方法を開拓し、得られるレセプターの基礎物性の解明、さらにレセプターおよびアニオン会合体の分子集合体（結晶、超分子ゲル、液晶など）の形成を検討した。

申請者は博士課程において、①芳香環置換ピロールを出発原料としたジピロリルジケトンの合成とそのホウ素錯化、② β 位修飾型レセプター α 位のヨウ素化とそれにつづくカップリング反応による芳香環導入、の2通りのレセプター修飾方法の開発に成功した。手法①によって得られる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。次に手法②を利用し、適切なスペーサーユニットで連結した多量体を合成した。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、CF₃に対し異常に高い会合能を示すことを明らかにした。