

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	久野 尚之
学位授与の要件	学位規則第4条第①・2項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Studies on Molecular Recognition and Supramolecular Polymerization of Bisporphyrin Cleft Molecules</p> <p style="text-align: center;">(ビスポルフィリンクレフト分子の分子認識及び超分子重合に関する研究)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	安倍 学 (学術・社会連携室)	
審査委員	教 授	吉田 拓人	
審査委員	准教授	木原 伸一 (先進理工系科学研究科化学工学プログラム)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>平面性の芳香族分子を二つ繋いだピンセット型のホスト分子は、二つの芳香族部位に挟まれた空孔（クレフト）をもっており、種々の平面分子を空孔内に包接する。ポルフィリンは電子豊富な広いπ共役平面をもち、他分子とπ-πスタッキングやドナーアクセプター相互作用を形成するため、ピンセット型のホスト分子の開発に広く利用されてきた。本学位論文では、二つのポルフィリンを繋いだピンセット型ビスポルフィリンホスト分子の分子認識と超分子重合に関する研究を行った。</p>			
<p>ビスポルフィリン分子の自己会合及びゲスト包接：クレフト構造をもつビスポルフィリンは、溶液中で相補的な自己会合二量体を形成する平衡が存在する。しかし、自己会合二量体の単結晶 X 線構造解析は成功していなかった。今回、ビスポルフィリン自己会合二量体の単結晶構造解析に成功し、結晶中においても分子間の水素結合とπ-πスタッキング相互作用により二量体構造が維持されていることが明らかとなった。また、ビスポルフィリンは電子不足な芳香族分子を包接し、ホスト-ゲスト錯体を形成する。詳細な分子認識機構を明らかにするため、様々な電子不足な芳香族分子とビスポルフィリンの会合挙動を検討し、会合に伴う熱力学パラメータを決定した。その結果、二種類のエンタルピー-エントロピー補償関係が成立していた。つまり、ビスポルフィリンの分子認識には、二種類の包接機構が存在することがわかった。詳細な検討の結果、ビスポルフィリンとゲスト分子の強いスタッキング構造の形成に伴い、包接錯体の分子運動の内部自由度が大きく減少する包接機構と、包接錯体が形成してもビスポルフィリンやゲスト分子の内部自由度がそれほど減少しない包接機構が存在することがわかった。</p>			
<p>トリスポルフィリン分子の協同的分子認識：三枚のポルフィリンを架橋することで二つのクレフト型空孔をもつトリスポルフィリンを合成した。トリスポルフィリンと電子不足な芳香族分子との会合挙動を調べたところ、一段階目の会合が二段階目の会合を抑制する負の協同的錯形成が確認された。会合に伴う熱力学的パラメータと DFT 計算によって解析</p>			

を行ったところ、一段階目のゲスト包接が二段階目のゲスト包接のドナーアクセプター相互作用を減少させ、負の協同性が現れることが明らかとなった。

分子骨格が与えるビスポルフィリン超分子ポリマーの重合挙動：ホスト分子とゲスト分子を連結した分子は分子間のホスト-ゲスト錯形成を駆動に超分子ポリマーを形成する。このような分子の超分子重合では、伸長過程に環状構造が競合する。従って、超分子ポリマーの重合度は、重合過程に拮抗する環状構造の安定性により決定される。しかし、環状構造と重合構造の平衡は非常に複雑であるため、これらの熱力学的安定性を定量的に議論した例はほとんどない。そこで、ビスポルフィリンとトリニトロフルオレノンを経んなり様々な長さのアルキル鎖で連結した分子を合成し、その超分子重合挙動を調べた。高濃度の溶液中では、アルキル鎖の長い分子は重合が促進され、アルキル鎖の短い分子は重合が抑制されていた。また希薄溶液中では、アルキル鎖の長い分子は環状モノマー、アルキル鎖の短い分子は環状ダイマーを形成していることがわかった。そこで、希薄溶液中の環化平衡及び分子間会合における熱力学パラメータを算出し、重合の初期段階の平衡を考察した。その結果、アルキル鎖の長い分子ほど環化に伴う配座エントロピー損失が大きく、環状構造を不安定化していた。したがって、モノマー分子の環化に伴う配座エントロピー損失を制御することで、超分子重合を促進できることが明らかとなった。

二種類の酸化還元刺激により応答する超分子ポリマーの開発：電子豊富なポルフィリン分子は容易に酸化が可能であり、電子不足なトリニトロフルオレノンは容易に還元できる。そこで、ビスポルフィリンとトリニトロフルオレノンを連結したモノマー分子の酸化還元刺激に伴う超分子重合挙動を検討した。ここで、モノマーに酸化剤と還元剤を別々に添加して生じるポルフィリン部位の一電子酸化状態とトリニトロフルオレノン部位の一電子還元状態は、電子スピン共鳴により確認した。拡散係数測定と粘度測定よりモノマーが重合体を形成していることが確認された。この重合体の溶液に酸化剤または還元剤を添加すると、超分子ポリマーが解重合していることがわかった。したがって、ビスポルフィリン部位とトリニトロフルオレノン部位の酸化と還元反応により重合と解重合を制御できる刺激応答性超分子ポリマーの開発に成功した。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Ring–Chain Competition in Supramolecular Polymerization Directed by Molecular Recognition of the Bisporphyrin Cleft.
Takehiro Hirao, Naoyuki Hisano, Shigehisa Akine, Shin-ichi Kihara, and Takeharu Haino
Macromolecules **2019**, *52*, 6160-6168.
- (2) A Dual-Redox Responsive Supramolecular Polymer Driven by Molecular Recognition between Bisporphyrin and Trinitrofluorenone.
Naoyuki Hisano, Takehiro Hirao, and Takeharu Haino
Chemical Communications **2020**, *56*, 7553-7556.
- (3) Self-Complementary Structure of Bisporphyrin Dimer.
Naoyuki Hisano, Takehiro Hirao, and Takeharu Haino
Chemistry Letters **2021**, *50*, 1844-1847.
- (4) Host–Guest Complexation of Bisporphyrin Cleft and Electron-Deficient Aromatic Guests.
Naoyuki Hisano and Takeharu Haino
The Journal of Organic Chemistry **2022**, *87*, 4001-4009.

参考論文

- (5) Helicity of a Polyacetylene Directed by Molecular Recognition of Biscalixarene and Fullerene.
Takehiro Hirao, Yoshiki Iwabe, Naoyuki Hisano, and Takeharu Haino
Chemical Communications **2020**, *56*, 6672-6675.