

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アントラセン環を有する金属架橋カプセルの構築と分子内包能
Title(English)	Construction and Host Capability of Metal-linked Molecular Capsules with Anthracene Rings
著者(和文)	貴志礼文
Author(English)	Norifumi Kishi
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9526号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:吉沢 道人,穠田 宗隆,小坂田 耕太郎,山元 公寿,上野 隆史
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9526号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		貴志 礼文	
論文審査 審査員		氏 名		職 名			
	主査	吉沢 道人		准教授		上野 隆史	教授
	審査員	穂田 宗隆		教授			
		小坂田 耕太郎		教授			
		山元 公寿		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Construction and Host Capability of Metal-linked Molecular Capsules with Anthracene Rings (アントラセン環を有する金属架橋カプセルの構築と分子内包能)」と題して、アントラセン環を含む有機配位子と遷移金属イオンからなる新規な金属架橋ナノ構造体の構築とその分子認識能に関する研究成果が英文で記されたものであり、6章より構成されている。

第1章「General Introduction (序論)」では、これまでに報告された三次元ナノ構造体の分子認識能について、内包可能な分子のサイズに着目して代表例を挙げて説明するとともに、分子内包能を有する配位結合性ナノ構造体の開発の意義と本研究の目的が述べられている。

第2章「An M_2L_4 Molecular Capsule with an Anthracene Shell: Encapsulation of Large Guests up to 1 nm (Pd 架橋カプセル：構築と巨大ゲスト分子の内包)」では、まず、本研究で目的とした高い分子内包能を有する分子カプセルの設計指針が示されている。新規な湾曲型有機配位子の合成ルートを確認し、目的の M_2L_4 組成の Pd 架橋カプセルの定量的な構築を達成している。また、Pd カプセルの内部ナノ空間への巨大球状分子フラーレン C_{60} の定量的内包に成功し、内包された C_{60} は特異的に水系溶媒にも高い溶解性を示すことを明らかにしている。さらに、Pd カプセルはフラーレンのすすからの C_{60} を選択的に抽出できることを見出している。

第3章「Wide-Ranging Host Capability of a Pd(II)-Linked M_2L_4 Molecular Capsule with an Anthracene Shell (Pd 架橋カプセル：種々のゲスト分子の内包)」では、前章の知見を拡張して、Pd カプセルの幅広い分子内包能を NMR、ESI-TOF MS および X 線結晶構造解析によって明らかにしている。具体的には、球状のパラシクロファンやアダマンタン誘導体は 1 分子、平面状のピレン誘導体やトリフェニレンは 2 分子、お椀状のコラヌレンは 2 分子が選択的に内包されている。結晶構造解析の結果、内包された平面状分子は積層構造、コラヌレンは前例の無いカプセル型構造を取ることを明らかにしている。

第4章「Facile Catch and Release of Fullerenes Using a Photoresponsive Molecular Tube (Ag 架橋チューブ：フラーレン類の内包と放出)」では、 M_2L_2 組成の Ag 架橋チューブによるフラーレン類の内包および光照射による放出に成功している。 C_{60} 内包チューブは湾曲型配位子、Ag イオン、 C_{60} の 3 成分の自己組織化によって合成し、また、 C_{60} 内包体に紫外光を照射することで、Ag イオンの光還元反応により、チューブから C_{60} が定量的に放出されることを明らかにしている。さらに、筒型構造に由来して、Ag チューブは嵩高い官能基を有する C_{60} 誘導体の内包と光照射による放出を達成している。

第5章「Selective Host-Guest Interactions of Interconvertible Coordination Capsule and Tube with Fullerenes C_{60} and C_{70} (Hg 架橋カプセルとチューブ：相互構造変換)」では、相互構造変換が可能で、異なる分子内包能を有する Hg 架橋カプセルとチューブの構築に成功している。2つの構造は、配位子と Hg イオンの混合比によって選択的に作り分けることが可能であり、また、それらの構造体は配位子および Hg イオンの添加によって相互変換出来ることを明らかにしている。カプセルは C_{60} および C_{70} の内包能を有する一方、同程度の内部空間を有するチューブは分子内包能を示さない。さらに、フラーレン内包カプセルに Hg イオンを添加することで、チューブへの構造変換を伴うフラーレンの放出を達成している。

第6章「Conclusions and Perspectives (総括と今後の展望)」では、本論文の各章で得られた結果を総括し、その成果を踏まえて今後の研究展開が記述されている。

以上を要するに、本論文ではアントラセン環を有する金属架橋ナノ構造体の精密構築を達成するとともに、金属種に起因した特異的な分子内包能を解明しており、工学上貢献するところが大きい。よって本論文は、博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。