

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻：	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of	
学生氏名：	貴志 礼文		指導教員 (主)：	吉沢 道人	
Student's Name			Academic Advisor(main)		
			指導教員 (副)：		
			Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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)」と題され、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共に、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を述べた。

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を示した。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構築を達成した。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た。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した。さらに、Pd カプセルはフラーレンのすすから C_{60} を選択的に抽出できることを見出した。

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た。実際に、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た。結晶構造解析により、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た。

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た。 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た。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} が定量的に放出することが明らかになった。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も達成した。

第 5 章「Selective Host-Guest Interactions of a Transformable Coordination Capsule/Tube with Fullerenes (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た。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る。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た。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かった。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た。

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を記述した。

以上を要するに、本論文ではアントラセン環を有する新規な金属架橋ナノ構造体の設計と構築、金属種に起因した巨大分子の特異な分子内包能を明らかにした。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	化学環境学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	貴志 礼文		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	吉沢 道人	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, I designed and prepared novel M_2L_4 coordination capsules and M_2L_2 coordination tubes providing large aromatic shells. These structures have large enough cavities capable of encapsulating large guest molecules. Depending on the identity of metal ions, the capsular and tubular hosts exhibited unusual host-guest interactions.

In *Chapter 2* and *3*, I succeeded in the quantitative preparation of an M_2L_4 molecular capsule composed of two Pd(II) ions and four bent bisanthracene ligands. The large capsule cavity with a diameter of ~1 nm is fully enclosed by an aromatic shell yet can quantitatively encapsulate medium-sized spherical planar and bowl-shaped molecules as well as a large molecule, C_{60} .

In *Chapter 4*, I synthesized a novel photoresponsive M_2L_2 molecular tube composed of two Ag(I) ions and two bent bisanthracene ligands. The tube binds a fullerene C_{60} at room temperature and subsequently releases the captured C_{60} upon UV-vis irradiation. The tube can catch and release a variety of C_{60} derivatives with large functional groups due to its open-ended tubular structure.

In *Chapter 5*, I demonstrated the construction of an M_2L_4 coordination capsule and an M_2L_2 coordination tube from Hg(II) ions and the bent bisanthracene ligands. These structures can reversibly interconvert depending on the metal-to-ligand ratio and show different host-guest interactions: only the capsule binds large spherical guests such as fullerenes C_{60} and C_{70} . The captured guests within the capsule are quantitatively released by simple addition of Hg(II) ions accompanying capsule-to-tube transformation.

These results would contribute largely to the design, preparation, and understanding of new synthetic molecular hosts, which would advance molecular recognition chemistry to the next stage.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).