

主論文審査の要旨

1. 学位論文の内容説明：無秩序に存在していた分子がより秩序だった集積構造を構築して優れた機能及び物性が現れる自己組織化現象は、現代科学の重要なテーマの一つとなっている。中でも、キラル集積は化学、生物学、および材料科学における重要な研究課題である。キラリティは立体構造の階層性の最上位にあり、キラル集積過程を制御することは困難である。橋部氏は金属錯体の特性に注目して、キラル識別集積を研究した。金属錯体に供与性と受容性を付与した自己組織化錯体を合成した。さらに、金属錯体の集積過程にキラル識別の特徴を持たせ、キラリティと自己組織化の関係を明確にしようと試みている。キラル集積の制御から、キラル集積によるスピン転移や蛍光特性等の物性への影響を検討している。

本論文は第1章から第4章で構成されている。第1章では、金属錯体の自己組織化にキラル識別を導入して、Cu(II)錯体、Zn(II)錯体の自然分晶について研究した。DL-フェニルアラニン (DL-Phe)と2-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる配位子を用いた Cu(II)錯体はヘテロキラル二次元構造に集積したが、DL-Pheと5-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる配位子を用いた Cu(II)錯体はホモキラル二次元構造に集積し自然分晶することを見出した。また、Zn(II)錯体では DL-Phe を含む配位子の錯体と L-Phe を含む配位子の錯体を合成した。その結果、DL 体の Zn(II)錯体は二次元ネットワーク構造、L 体の Zn(II)錯体は三次元に集積し、キラリティの違いによって異なる自己組織化構造を形成した。これらの結果より、配位子のキラリティと金属錯体の自己組織化を組み合わせることで、バルクレベルでキラル識別が可能であることが明らかになった。イミダゾール基を含む金属錯体にはホモキラル集積を誘起する傾向があることを明らかにした。この特徴を他の物性と関連させた研究を次に展開している。

第2章、第3章ではキラリティとスピントスオーバー(SCO)に関する研究を展開した。SCO 現象は高スピン状態と低スピン状態間を相互変換する単分子挙動と捉えられるが、SCO 分子間の相互作用、すなわち、分子の集積が大きく影響している。これまで、キラル集積と SCO の相関が詳しく研究されたことはない。本研究は、配位子にキラリティを導入してキラル分子集積と SCO の関係を検討した。第2章では2-メチル-4-ホルミルイミダゾールと光学活性を持つ *sec*-ブチルアミンの縮合物を二座配位子として用いた Fe(II)錯体を報告した。二座配位子はトリス型正八面体型錯体を形成して、二種類の光学異性 (Δ : 右巻き、 Λ : 左巻き)を示す。R 体のキラリティを持つ配位子が配位する際は Λ 型、S 体配位子は Δ 型の光学異性体を優先的に生成した。さらに、R- Λ 型のみで集積した場合はホモキラル二次元ハニカム構造、R- Λ 型と S- Δ 型の両方が集積した場合はヘテロキラル一次元梯子型構造を構築した。第3章では光学活性を持ち、立体障害の大きい1-フェニルエチルアミンと2-メチル-4-ホルミルイミダゾールからなる二座配位子を用いた Fe(II)錯体のキラル識別集積構造と SCO 挙動について報告した。この錯体も R 体が Λ 型、S 体が Δ 型の光学異性体を優先的に生成するが、自然分晶するため R- Λ 型と S- Δ 型の両方が同一結晶に集積することはなかった。

キラリ制御された *R-A* 型の Fe(II)錯体はホモキラリ一次元鎖構造に集積し、急激な SCO 挙動を示した。この Fe(II)錯体は、キラリ結晶で急激な SCO 転移を示した最初の報告例である。

第 4 章では希土類発光錯体の蛍光特性がキラリ集積によりどのような影響を受けるかを検討した。4-ホルミルイミダゾールと *DL*-または *L*-アラニンからなる三座配位子の Tb(III)錯体を合成し、その集積構造と蛍光特性を研究し、キラリ集積の違いと蛍光特性の相関を調べた。

本研究ではキラリティが自己組織化によるキラリ識別集積を制御するだけでなく、バルクレベルで物性に影響を与えることを明らかにした。

2. 出願者の総理解力についての説明：審査委員会は、学位論文の提出者に対して当該論文の内容を中心とした試問を行った。当該分野やその周辺部に対して十分な知識と理解を有するものと認めた。

3. 結果に至った客観的評価内容：本学位論文の内容の一部は既に査読付き英文論文 3 報に掲載されている。これは、理学専攻化学講座における学位審査基準を満足している。また、学位論文の内容は 9 件の国内、国際学会で本人が発表している。さらに、本研究課題は日本学術振興会の特別研究員に採択された内容である。よって、本審査委員会は本学位論文が博士（理学）の学位論文審査の対象として十分な内容をもつものと判断した。

審査委員	理学専攻化学講座	教授	松本	尚英
審査委員	理学専攻化学講座	教授	入江	亮
審査委員	理学専攻化学講座	教授	速水	真也
審査委員	理学専攻地球環境科学講座	教授	松田	博貴