

## 7.5 学位論文要旨 (別紙様式博5、例1)

### 学位論文要旨

学位授与申請者

氏名 神崎 千沙子

題目：A Novel Supramolecular Self-assembly System Realized in a Dynamic Microsolution  
(動的マイクロ流体により実現する新規超分子システムの構築に  
関する研究)

本研究では、弱い分子間力によって形成される分子集積構造(超分子構造)を自在に形成するための新たな方法論を提案した。従来、超分子構造の形成は熱力学平衡下において分子が自発的に集まる過程を利用して達成されてきた。一方で、複雑性や階層性を内在する新規物質の創製には、従来の熱力学平衡条件に加えて速度論的過程を組み合わせた分子間力の精密制御が必須である。こうした観点から、本研究では、マイクロ流体を反応場とする新規超分子形成手法の開発を行った。溶液の規則的な直線運動が速度論的な超分子形成過程に及ぼす影響について詳細に実験・考察を行い、新たな物質創製技術の開拓に成功した。

#### Chapter 1: General introduction (序論)

本章では、化学反応を起こすための反応場に注目し、化学反応容器の進化とそれを用いて創出され得る新規物質機能との関係について提示した。例えば、これまで目覚ましい発展を遂げてきた有機合成分野では、反応容器の性能の向上と共に、複雑な分子骨格の合成戦略が実現してきた。本研究でも用いるフロー系反応の開発・発展はその一例であり、従来のフラスコを用いたバッチ系の反応では困難とされた不安定な中間体を用いた精密合成などが可能となっている。一方で、歴史の浅い超分子化学においては、バッチ系の反応を中心として発展してきたが、創製できる超分子構造には限界があるのが現状である。本研究では、新たにマイクロフローリアクタを超分子の形成場として提案し、超分子化学の新たなフェーズを切り拓くことを目的とした。

#### Chapter 2: *In situ* dynamic analysis of supramolecular self-assembly in a microflow reactor

(マイクロフローリアクタを用いた超分子形成ダイナミクスの *In situ* 解析)

マイクロフローリアクタを用いると、反応時間を流体の移動距離で正確に理解・制御できる。つまり、チャンネルに沿って存在する分子種を分光学的に特定することで、通常困難とされる反応ダイナミクスの解析が可能である。本章ではまず、マイクロフローリアクタが未だ明らかとされていない超分子形成過程のダイナミクス解析に有効であるかどうかを検証した。プロトン化を鍵として超分子を形成する既知の水溶性ポルフィリン分子を用い、マイクロ流体における分子拡散と超分子成長について精査した。その結果、*in situ* 蛍光測定法を用いて、チャンネルに沿ったプロトン化-超分子核形成-超分子成長過程をリアルタイムに追跡することに初めて成功した。マイクロフローリアクタが超分子反応の解析に極めて有効であることを初めて示した。

### Chapter 3: An anisotropic reaction at the ends of a linearly moving supramolecular fiber (超分子ファイバーの直線運動がもたらす異方成長の実現)

本章では、2章で用いたポルフィリンを用いて、マイクロ流体自体が持つ運動量が超分子ファイバーの成長過程に及ぼす影響について精査した。*in situ* 蛍光測定と *in situ* 直線偏光測定を組み合わせることにより、マイクロ流体中における超分子ファイバーの配向性と成長反応速度の関係について調査した。超分子ファイバーの長さ(分子量)と流速をパラメータとして会合速度の変化を追跡した結果、超分子ファイバーは流れ方向に配向しながら成長していることを初めて明らかとした。さらに電子顕微鏡観察の結果、マイクロ流体中で成長した超分子ファイバーは片末端のみが反応活性点となり異方的に成長することも突き止めた。一般に、高分子鎖の両末端の反応性は等価であると考えられるが、非平衡環境下においては非等価になることが本結果によって示された。タンパク質などの生体高分子重合と同様、方向性を持った超分子ファイバーが人工系においても創出可能であることを示した。本章ではこの異方成長のメカニズムについて、マイクロ流体と超分子ファイバーの相互作用の観点から考察を行った。

### Chapter 4: Synthesis of a new water-soluble porphyrin and its ionic supramolecular polymerization (新規水溶性ポルフィリンの合成とそのイオン性超分子重合)

本章では、2章及び3章で用いたポルフィリン分子を母体として、新たなポルフィリン分子の設計・合成について検討を行った。ポルフィリンの超分子形成に関与しない部位に、選択的に立体障害の異なる水溶性ユニットを導入することで、合計6種類の水溶性ポルフィリンの合成を達成した。これらはいずれも新規ポルフィリン分子であり、その合成ルートの開拓自体が大きな意味を持つ。さらに、これら新規ポルフィリン誘導体について、バルク系における超分子形成挙動を精査した。その結果、合成したポルフィリン誘導体はいずれも従来のポルフィリン分子同様にプロトン化を鍵とした超分子形成能を有しており、その反応速度と会合効率導入した立体障害の程度によって制御可能であることが明らかとなった。本研究を通して、世界的にも例の少ない水溶性超分子材料創製のための新たな分子ライブラリの構築に成功した。

### Chapter 5: Supramolecular co-assembly under kinetic microflow environment (マイクロフロー環境が実現する速度論的な超分子共会合)

本章では、4章で合成した新規水溶性ポルフィリン誘導体をモノマーとして用い、マイクロ流体を反応場とした超分子重合を実施した。2章及び3章で得られた速度論的な分子会合の制御に関する知見を基に、新たな水溶性超分子ポリマーの創製を目指した。特に、著者は超分子ポリマーに沿って2種類のポルフィリンモノマー分子の配列を制御する超分子共重合に関する方法論の開拓を行った。本研究を通して、マイクロ流体を反応場とすると、電荷の異なる複数種のモノマー分子が速度論的に重合することにより、超分子共重合体(超分子コポリマー)が創製できることを明確に示すことができた。さらに、創製した超分子コポリマーは表面電荷の解消を駆動力とした階層性を有していることを明らかとした。得られた超分子構造体の分光測定及び顕微鏡観察による評価の結果、複数の超分子コポリマーが階層的に束ねら

れたマイクロメートルサイズの二重らせん超構造体が創製されることが明らかとなった。以上の結果より、マイクロフローリアクタを用いることで、従来の超分子創製戦略では辿ることのできない新たな反応経路の開拓が可能であること、また本研究で用いた超分子形成の方法論が未知の機能材料の創製に繋がる有用な戦略であることを示した。

#### Chapter 6: Summary and concluding remarks (まとめと結論)

本研究では、マイクロフローリアクタを用いた分子集積の可能性を多角的に検証した。まず、分子が集合化する過程をリアルタイムに観察するためのプラットフォームとして、マイクロフローリアクタの有効性を示した。また、マイクロ流体自体が分子の集合化を促進する可能性を示し、超分子構造を制御するための新たな反応場として、マイクロフローリアクタの有効性を初めて示した。反応場の開拓と同時に、新たな機能性分子の合成にも着手し、確立した制御系を通して新規超分子構造の創製を達成した。本論文の内容は、一貫して独自の分子集積原理に基づき、そこから新規物質へ至る道筋を開拓するものである。一連の研究を遂行する中で、マイクロ流体が超分子形成に与える普遍的な影響を明らかとし、超分子化学における新たな方法論や理論を導いた。