

## 【審査結果の要旨】

本論文は、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に関する研究である。溶液の規則的な直線運動が、水中におけるポルフィリン分子の速度論的な集合過程に及ぼす影響について、流体特性及び分子構造などの観点から詳細な実験と考察を行い、開拓した独自の分子集積技術を用いて新たな超分子構造体の創製を達成している。

第一章では、反応容器の進化とそれを用いて創製される物質構造との関係に着目し、化学の進歩には新たな反応場の開拓が必要であった事実を述べている。一方で、化学の中でも歴史の浅い超分子化学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来つつある現状に触れ、超分子化学における新たな反応場の開拓の必要性を述べている。

第二章では流通型の反応容器であるマイクロ流体デバイスを用いると、反応時間を流体の移動距離で正確に理解・制御できることに着眼し、困難とされてきた超分子形成過程の解析にマイクロ流体デバイスが有効であるかどうかの検証を行なっている。プロトン化を鍵として超分子を形成する水溶性ポルフィリンを用い、チャンネルに沿って起こるプロトン化-核形成-成長過程の素過程を *in situ* 蛍光測定法によりリアルタイムに追跡することに成功している。マイクロ流体デバイスが超分子反応の解析に有効であることを初めて示した。

第三章では、第二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一次元状の超分子構造（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ている。*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、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ている。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明らかとした。

第四章では、第二章及び第三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を合成し、その基本的な会合挙動を精査している。まず、母体となるポルフィリンの超分子形成に関与しない部位に、アミノ基や立体障害の異なる水溶性ユニットを導入し、合計 6 種類の新規水溶性ポルフィリンの合成を達成している。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、いずれも従来のポルフィリン分子同様、プロトン化を鍵とした超分子形成能を有していることを明らかとしている。世界的にも例の少ない水を溶媒とした超分子形成のための新たな分子ライブラリの構築に成功した。

第五章では第四章で合成した新規水溶性ポルフィリン分子を用い、マイクロ流体を反応場とした速度論的な超分子形成に挑戦している。特に、電荷の異なる 2 種類

のポルフィリン分子の速度論的会合挙動をマイクロ流体中で正確に制御することにより、2種類のポルフィリン分子を1つの集合体の中に取り込む、超分子共重合を達成している。さらに、各種分光測定、顕微鏡観察、量子計算などを組み合わせた多角的な解析により、創製した共重合体はその表面電荷の解消を駆動力として階層的に集合化し、マイクロメートルサイズの二重螺旋超構造体が創製されることを明らかとした。本結果により、マイクロ流体を反応場とすると、従来の分子集積法では辿ることのできない新たな速度論的な反応経路から未知の超分子構造の創製に繋がることが明確に示した。

以上、本論文では、マイクロ流体デバイスを用いた超分子化学の可能性について多角的に検証している。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、マイクロ流体デバイスの有効性を示した。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、マイクロ流体の有効性を初めて示した。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も達成している。本論文の内容は、一貫して独自の分子集積原理に基づき、新規物質へ至る新しい反応経路を開拓しようとするものである。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。以上より、本論文は博士論文の要件を十分に満たすものであると評価できる。

## 6 最終試験の結果の要旨

本論文の内容は、令和5年2月17日午後3時より、稲盛記念会館102室において公開の博士学位論文発表会で発表された。口頭発表後、質疑応答が行われ、マイクロチャンネルの形状が超分子形成に及ぼす影響、ポルフィリン分子の集合化に伴うスペクトル変化の解釈、創出する超分子構造の安定性に関する知見、*in situ* 分光測定結果の解釈、超分子螺旋構造の形成メカニズムなど、多岐にわたる内容であったが、それぞれ適切に回答した。最終試験の結果としては、審査委員全員一致で合格とした。

以上