

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	森島 史弥
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
Laser Spectroscopic and Theoretical Study on the Structure and Photochemistry of Host-Guest Complexes (気相レーザー分光と理論計算によるホスト-ゲスト錯体の研究：構造と光化学)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	江幡 孝之	
審査委員	教 授	山崎 勝義	
審査委員	教 授	相田 美砂子	
審査委員	准教授	井口 佳哉	
〔論文審査の要旨〕			
<p>“ホスト-ゲスト錯体”は、内部に空間(cavity)を持つ受容体分子(ホスト)と、内部に取り込まれる分子やイオン種(ゲスト)が、分子間相互作用(水素結合やπ-π相互作用、疎水性相互作用、ファンデルワールス相互作用など)を介してお互いを認識しながら会合し、形成される分子集合体である。この錯体は、さらに複数の分子がお互いを認識し組織的構造を形成する分子集団“超分子”の科学に繋がる重要な研究対象である。“ホスト-ゲスト錯体”形成における key word は分子認識であり、分子認識により駆動される分子集合現象は、DNA の二重らせん構造や複合タンパク質の形成など、生体内でも随所に見られる。化学の分野でもクラウンエーテルやカリックスアレンを初めとするホスト分子を用いた“ホスト-ゲスト錯体”の合成や応用が盛んに行われている。一方、ホスト-ゲスト分子種間の分子認識を分子レベルで調べることは、生体分子の機能発生の理解や“超分子”化学の分子設計に向けた重要なテーマであるが、①対象分子種が柔らかな構造であり通常の室温バルク条件では様々な構造の間で揺らいでいるため構造の特定が困難、②分子認識が分子種特有なものであるか、あるいは溶媒効果によるものかを区別する必要がある、等の課題を解決しなくてはならない。</p> <p>そこで本著者は、超音速分子線を用いて気相気相極低温条件下で安定ホスト-ゲスト錯体を生成し、紫外・赤外レーザー分光と量子化学計算を用いて錯体の構造、エネルギー-安定性および分子認識の要因について研究を行った。対象としたのは、まず生体分子では女性ホルモン的一种であるエストロゲン(エストロン(E1)、β-エストラジオール(E2)、エストリオール(E3))の単体およびその水和錯体の構造についてそれらのコンフォーマー安定性について研究を行った。その結果、E1<E2<E3の順に異なるコンフォーマーの数が著しく増えることを見出した。一方、D-ringに2つの水酸基(OH)を持つE3はOH基同士の分子内水素結合のために、OH基が1つしかないE2よりも受容体としての能力が低いことが分かった。</p>			

さらに E2 と E3 の水和体構造を比べると、E2 では A-ring の OH に水分子が水素結合した構造が D-ring の OH に水素結合したものよりより安定であるが、E3 では逆に D-ring OH に水素結合した構造が、A-ring OH に水素結合した構造よりもより安定であることが明らかになった。

次に、クラウンエーテルをホスト種、ベンゼンジオールをゲスト種とした包接錯体を形成し、単体で安定なコンフォメーションが錯体形成のためにどのように変化し、お互いに相手分子の形を認識しながら最安定錯体を形成するかについてそのメカニズムに関する研究を行った。具体的には、ベンゼンジオールの 3 つの構造異性体（カテコール、レゾルシノール、p-ヒドロキノン）と 18-クラウン-6 (18C6) とのホスト-ゲスト錯体を気相気相極低温条件下で生成した。その結果、ゲスト側のベンゼンジオールとホストの 18C6 両者が大きく構造変形し、自身が構造不安定化して大きな結合エネルギーを得る構造を持つ包接錯体が形成されることが分かった。包接錯体中では、ベンゼンジオールの OH 基が 18C6 のエーテル酸素に水素結合し、一方 18C6 の CH 基とベンゼンジオールが CH- π 相互作用で結ばれ、さらに双極子-双極子相互作用で安定化する相乗効果が働くことが明らかになった。これらの相互作用で、中性の錯体にも関わらず、結合エネルギーが 80 kJ/mol と大きな値を持つことが分かった。

さらに、著者は、包接錯体形成によりゲスト側分子の光化学特性が著しく変化することを見出した。とくにカテコールでは、18C6 との錯体形成により発光強度が 1000 倍以上強くなることを見出し、量子化学計算からその理由が S_1 電子状態に近接する $\pi\sigma^*$ 状態が包接により大きな歪みを受けるためであることを明らかにした。

著者はさらに研究を進め、上記の包接錯体が極低温気相条件だけでなく、室温溶液中にも安定に存在することを明らかにし、極低温気相実験での研究が常温バルクの研究にも応用できることを示した。

これら一連の研究により、“ホスト-ゲスト錯体”の安定化および分子認識の要因が分子レベルで理解できるようになった。この成果は今後の包接錯体の分子設計等に有力な情報を与えるものと期待される。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与されるに十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) “Laser Spectroscopic Study of β -Estradiol and its Monohydrated Clusters in a Supersonic Jet” ,
Fumiya Morishima, Yoshiya, Inokuchi, and Takayuki Ebata
J. Phys., Chem. A 116, 8201-82083 (2012)
- (2) “Structure and Hydrogen-bonding Ability of Estrogens Studied in the Gas Phase”,
Fumiya Morishima, Yoshiya, Inokuchi, and Takayuki Ebata
J. Phys., Chem. A 117, 13543-13555 (2013)
- (3) “Anomalous Cage Effect of the Excited State Dynamics of Catechol in the 18-Crown-6 • Catechol Host-Guest Complex”,
Fumiya Morishima, Ryoji Kusaka, Yoshiya, Inokuchi, Takeharu Haino, and Takayuki Ebata
J. Phys., Chem. B 119, 2557-2565 (2015)
- (4) “Cage Effects on Conformational Preference and Photophysics in the Host-Guest Complex of Benzenediols with 18-Crown-6 ”,
Fumiya Morishima, Ryoji Kusaka, Yoshiya Inokuchi, Takeharu Haino and Takayuki Ebata
Phys. Chem. Chem. Phys., **18**, 8027-8038 (2016)

参考論文

- (1) “UV photodissociation spectroscopy of cryogenically cooled gas phase host-guest complex ions of crown ethers”
Yoshiya Inokuchi, Takeharu Haino, Ryo Sekiya, Fumiya Morishima, Claude Dedonder, Géraldine Féraud, Christophe Jouvét, and Takayuki Ebata
Phys. Chem. Chem. Phys. 17, 25925- 25934 (2015)
- (2) “Ultraviolet Photodissociation Spectroscopy of Cold K^+ •Calix[4]arene Complex in the Gas Phase”
Yoshiya Inokuchi, Kazuki Soga, Kenta Hirai, Motoki Kida, Fumiya Morishima, and Takayuki Ebata
J. Phys. Chem. A, 119, 8512-8518 (2015)