

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	原田 健太郎
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目			
Advanced Applications of Resorcinarene-Based Coordination Capsules for Allosteric Receptors and Supramolecular Catalysts (レゾルシンアレーンを基盤とした金属配位カプセル分子のアロステリックレセプターと超分子触媒への応用)			
論文審査担当者			
主 査	教 授	灰野 岳晴	
審査委員	教 授	安倍 学	
審査委員	教 授	吉田 拡人	
審査委員	教 授	池田 篤志	
〔論文審査の要旨〕			
<p>堅い骨格によって形成されるカプセル分子は、内部空孔"enforced cavity"を提供する。この内部空孔は、溶液中とは隔離された特異な空間であるため、相補的なゲスト分子や分子錯体が空孔内に特異的に包接される。当研究室は、レゾルシンアレーンキャビタンドが一価の銅イオンと自己集合し、D_4 対称性の超分子カプセルを形成することを報告した。このカプセルは、らせん性に由来する P と M のエナンチオマーからなるラセミ体として存在する。二つのエナンチオマーは有機溶媒中で相互変換する。本論文では、キラルな内部空孔をもつ超分子カプセルの構築、および分子サイズが可逆的に制御されるヘミカルセランドの構築を報告する。</p> <p>第二章: 適切なキラルゲストがラセミ体のカプセルに包接されると、カプセルの軸性キラルが片側に偏ることが期待される。キラルゲストとして、酢酸二分子と不斉点をもつ酒石酸誘導体一分子から形成される水素結合三量体を設計した。水素結合三量体の包接により、カプセルのキラリティーが片側に偏り、最大 92%<i>de</i> のホストゲスト錯体が形成された。再沈殿により包接ゲストは除去され、空のキラルなカプセルが得られた。誘導されるカプセルの巻方向は CD 測定より決定された。発光団を二つもつアキラルな発光ゲスト分子が空のキラルカプセルに包接されると、二つの発光団はキラルな配置に誘導され、発光団の発光波長で円偏光発光が観測された。</p> <p>第三章: 金属配位型カプセルにゲスト分子が包接されるメカニズムを調べた。複数のメカニズムが考えられるが、主要と考えられる二つに着目した。一つ目は部分的な配位結合の解離が伴うメカニズムで、二つ目は配位結合は解離せずにカプセル自体が歪むメカニズムである。配位性溶</p>			

媒のアセトニトリルの添加により、部分解離を伴うらせん反転が加速される。そこで、アセトニトリルの添加によるらせん反転の加速効果をプローブにして、ホスト・ゲスト錯体形成速度がどの程度加速されるかを調べることで、相対的に会合メカニズムを考察できると考えた。アセトニトリル存在下では、配位結合の部分解離を伴うメカニズムも関与することがわかった。また、二つのメカニズムの占める割合は、カプセルの構造に大きく依存することがわかった。

第四章： エステル化を促進する DMAP 触媒ゲスト分子がキラルカプセルに包接されると、DMAP はカプセルのキラル環境近傍に固定化される。よって、アルコールのエステル化はキラルな環境で進行するため、ラセミ体のアルコールの速度論的光学分割が起こることが期待される。キラルカプセルと触媒ゲストからなるホスト・ゲスト錯体により、*S* 体のアルコールのエステル化が *R* 体に比べて最大 2.6 倍促進されることがわかった。カプセルの芳香環とアルコールの芳香環との間の CH- π 相互作用が選択性の発現に寄与していると考えている。

第五・六・七章： 二つのキャビタンドがアルキル鎖で連結されたヘミカルセランドを設計・合成した。それぞれのキャビタンドは四つのピピリジン骨格を有している。よって、銅イオンとピピリジンの配位結合の有無により、ヘミカルセランドが伸縮するため、空孔の大きさが変化する。結果、空孔の大きさにより生み出される特異的分子認識が制御されることが考えた。DOSY 測定により、銅イオンが配位したヘミカルセランドの流体力学的体積は相対的に小さいことがわかった。金属イオンの有無によるヘミカルセランドの構造変化に伴い、包接されるゲストの大きさ、立体配座、組み合わせが可逆的に制御された。

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十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。