

審査の結果の要旨

氏名 王世涛

本論文では、精密な有機配位子の設計に基づいて自己組織化カプセル錯体の機能化を行う方法論が構築された。以前より、高度に外部空間から隔離されたキャビティをもつ、分子カプセルのもつ機能が注目されてきた。それは、特異な空間に閉じ込められた分子には、例えばバルクの溶液中と異なる反応性を示すなどの、ユニークなカプセル効果が期待されるためである。この分野では、より大きなサイズのキャビティを構築することを目指した研究が、盛んに行われており、近年では1～3ナノメートル径の分子カプセルの構築例も珍しくはない。しかしながら、優れた分子包接能を併せ持つ例は、ほとんど未開拓な状況である。その様な研究背景のもと、本論文では、配位結合を駆動力とする自己組織化を利用して、およそ2.5ナノメートル径の巨大な分子カプセルが構築された。その際に、有機配位子の平面性と電子状態を精密に設計することにより、優れた分子包接能を分子カプセルに持たせ、さらには動的構造変換を起こすユニークな分子システムの構築へ至った。

第一章では、本研究の概要と研究背景、そして学問的意義が論じられた。

第二章および第三章では、新規三角形6座配位子とパラジウムイオンの自己集合からカプセル錯体の構築が行われた。そのカプセル錯体が、ゲスト分子の包接に伴い、カプセルーカプセル構造変換を起こすことや、包接した分子に対して特異なカプセル効果が見られることが検証された。

まず、第二章では、電子不足でかつ平面性の高い三角形6座配位子を設計し、これとパラジウムイオンとの自己集合により、直径2ナノメートルを超える巨大な M_6L_6 組成の三方両錐形カプセルの構築が行われた。この M_6L_6 カプセルは、 M_4L_8 組成の正八面体カプセルへ構造変換を起こしながら、電子豊富な芳香族分子を包接することが明らかにされた。このカプセルーカプセル変換では、ゲスト分子の包接に有効な内部体積が、 381 \AA^3 から 943 \AA^3 へ約2.5倍も増加することが示された。また、動的な構造変換の例がしばしば見られる、配位結合によ

る自己集合の分子システムにおいても、このカプセルーカプセル変換は珍しい例であることが論じられた。

続いて、第三章では、 M_8L_6 カプセル- $M_{24}L_8$ カプセルの動的な分子システムに包接される、ゲスト分子の選択性が明らかにされた。また、 $M_{24}L_8$ カプセル内へ包接されたゲスト分子は、有機溶媒による抽出操作に対して、室温下で高い耐性があることも示された。これらの実験結果により、 $M_{24}L_8$ カプセル内に包接されたゲスト分子に対して、特異なカプセル効果があることが論じられた。

第四章では、前述の三角形配位子から一カ所の配位結合サイトを無くした、新規5座配位子が設計された。これにより、組み上がるカプセル錯体の配位結合数をいくつか減らし、構造柔軟性をもたせることが試みられた。まず、パラジウムイオンとの自己集合により、 $M_{20}L_8$ 組成の正八面体カプセルの構築が行われた。この2.5ナノメートル径の分子カプセルは、前述の $M_{24}L_8$ カプセルと同様の形状の内部空間を持つものの、構造柔軟性のために、芳香族分子に限らず、鎖状有機分子や金属錯体など様々な分子を包接することが示された。また、大きなゲスト分子を包接する場合には、 $M_{20}L_8$ カプセルから $M_{14}L_4$ ボウル錯体へ動的な構造変換が見られることも明らかにされた。さらに、内包されるゲスト分子の縮合反応を駆動力とすることによっても、このカプセルーボウル構造変換が実現された。

最後に第五章では、本研究の総括が行われ、さらに本研究の将来展望が論じられた。

以上、本研究では、優れた分子認識能をもつ巨大な分子カプセルの構築が実現された。ゲスト分子包接に伴うカプセルーカプセル変換や、ゲスト分子の化学反応に伴うカプセルーボウル変換といった、極めてユニークな動的分子システムの構築が達成された。これらの研究成果により、配位結合を駆動力とする分子カプセルの機能化における、有機配位子の重要な設計指針が示されたと言える。また、本論文で得られた成果は、分子カプセルの分野に留まらず、分子認識を扱うホストーゲスト化学を始め、有機化学や錯体化学、ナノサイエンスといった様々な研究分野に対しても、重要な知見を与えるものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。