

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 寧 國 宏

溶液中でのホスト- ゲスト化学は、ホスト分子の動的な挙動や様々な分子設計によってゲスト分子を巧みに包接し、様々な分光学的手法を用いてその様子を観測してきた。一方、固相でのホスト- ゲスト化学はゼオライトや MOF (metal organic framework) に代表されるように固い骨格をもつホストへゲスト分子を包接させ、X 線回折などによって解析されてきた。特に単結晶 X 線構造解析は分子の構造をそのまま観測することができ、ゲストの挙動を観測するのに非常に有用である。このように溶液、固相のホスト- ゲスト化学はそれぞれに特徴をもちながら独立に発展してきた。

本研究では、溶液中及び固相のホスト- ゲスト化学のそれぞれの有用な部分、すなわち溶液中の分子の動的な振る舞いと固相での単結晶 X 線構造解析を合わせることで溶液化学の可視化を目指し、溶液化学と固相化学の架橋を行った。具体的には溶液中と固相で同じ動的な挙動を示すカプセル型の空間を創出し、それぞれのホストに対しゲスト分子を包接させその挙動を観測した。

本論文は以下の 6 章で構成される。

第 1 章では、本研究の背景、目的及び概論を論じた。

第 2 章、第 3 章では、溶液中での単分散なカプセル型のホスト分子と、カプセル構造が無限につながった構造を持つ結晶性のホストを合成した。溶液中でのホスト分子は、嵩高い配位子をもつルテニウム錯体を用いることで合成することができ、その構造は各種 NMR、質量分析及び単結晶 X 線構造解析から明らかにされた。結晶性のホストは溶液中と同じ配位子とチオシアン酸コバルトから合成し、単結晶 X 線構造解析を用いてその構造を明らかにした。さらにこれらのカプセル型のホストはピリジン環が回転することによってカプセル構造の窓の大きさが変わるというような動的な挙動を示すことを明らかにした。

第 4 章では、第 2 章、第 3 章で合成した溶液、固相それぞれのホストが同じ性質を持つことを示すことで溶液化学と固相化学の架橋を達成した。まず、溶液、固相それぞれのホストが同じゲスト分子包接挙動を示すことをゲスト包接錯体の単結晶 X 線構造解析によって明らかにした。また、どのようなゲストがカプセルに包接されやすいかを調べるために環状のアルカンと直鎖のアルカンの包接を行ったところ、溶液、固相のどちらのカプセルも環状のアルカンが直鎖のものよりも包接されやすいことが明らかとなった。また、カプセル構造により空間が区切られていることを利用して化合物をカプセルに包接させることで二量化反応や多量化反応の抑制を行った。シクロペンタジエンは室温においても二量化反応を起こす化合物であるが、溶液、固相中のカプセルへ包接させることでカプセル中では単量体で存在していることを明らかにした。アクリル酸エステルは非常に簡単に多量化反応を起こしてしまうが、カプセル構造中へ包接させることで多量化反応を防ぎカプセル中にて単量体で存在していることが単結晶 X 線構造解析などによりわかった。

第 5 章では、カプセル型の結晶性のホストの応用について論じた。区切られた空間であるカプセル中へ包接させることで揮発性の高い分子であってもその揮発を抑制することに成功した。揮発性の高い分子であるチオ

シアン酸メチルは、その分子を空気中で置いておくと揮発し重量減少が見られるが、結晶性のカプセル型ホスト中のチオシアン酸メチルは同じ条件にさらしてもほとんど重量減少は見られず、カプセル構造中に包接されている様子が単結晶X線構造解析にて観測することができた。さらにアニリン類との反応において、チオシアン酸メチルをカプセル中に包接させることで選択的な反応性を示すことを明らかとした。

第6章では、本研究の総括と今後の展望を論じた。

以上のように本研究では、カプセル構造の持つ動的な挙動に着目しカプセル構造をもつ溶液及び固相でのホストを合成することでそれぞれ独立に発展し、別々のものであった溶液化学と固相化学の架橋を行った。溶液化学の特徴である動的な挙動をもつカプセル型の構造を持つ結晶性のホスト分子により、区切られた空間を作り出し包接した分子の反応や揮発の抑制といったものに応用することができた。このように、溶液化学と固相化学で同じ空間を作り出すことで、固相化学では難しかったスクリーニングを溶液化学にて簡単に行ったり、逆に溶液化学では難しかった分子構造を直接見ることを固相化学で単結晶X線構造解析を用いて行ったりして相互に“いいとこ取り”ができ、それぞれの化学の発展に対して非常に大きな貢献ができると期待される。

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。