審 査 の 結 果 の 要 旨

氏　　名　　荒井　達彦

ホスト−ゲスト化学は、溶液中のホスト分子を用いて発展を遂げ、ゲスト分子の包接のみならず、特異的な化学反応や不安定分子の安定化、触媒的利用など様々な化学が展開されている。一方、細孔性結晶といった結晶性のホストの研究は細孔を真空引きした後のガス吸蔵が主に研究されている。このように独立に発展してきた溶液中のホスト分子と結晶性のホストをつなぎ合わせて、細孔性結晶内で溶液中のホスト−ゲスト化学のような豊富な化学を行うことで、結晶内でのゲスト包接にとどまらない様々な化学を展開できると期待できる。

本論文では、溶液中のホスト分子と同様なゲスト分子包接能を持つ細孔性結晶を新規に合成し、ゲスト分子包接に基づく結晶内化学反応や HPLC カラムの固定相への応用、さらにはＸ線構造解析手法への応用が述べられている。

本論文は以下の 7 章から構成されている。

第１章では、本研究の背景、目的および概要が論じられている。

第２章では、溶液中ホスト分子の構造が３次元的に連なった構造を持つ細孔性結晶の合成について述べられている。テトラチアフルバレン(TTF)のトルエン溶液に細孔性結晶を浸し、TTF を包接させＸ線構造解析を試みたところ、1 つのホスト分子ケージ型の細孔の中に 4 分子の TTF が包接されていることを明らかにしている。また比較のためにケージ型溶液中ホスト分子にも TTF を包接させ、溶媒留去によって単結晶を得て、Ｘ線構造解析を試みたところ同じく 4 分子の TTF が包接されており、この細孔性結晶が溶液中のホスト分子と同様なゲスト包接能を有していることを明らかにしている。

第３章では、細孔性結晶中へと包接したゲスト分子の結晶内反応について述べられている。結晶内二分子アシル化反応では、第一の基質である４−ヒドロキシジフェニルアミンの結晶内の強い包接によって、第二の基質であるイソシアン酸エチルの導入の際の第一の基質の結晶外への拡散を防ぎ、高効率での反応に成功している。また、ケージ型細孔の立体効果による特異な化学選択性についても述べている。

第４章では、細孔性結晶中の巨大な細孔を用いて、フラーレン類の包接に成功している。細孔性結晶をフラーレン C_{60} のトルエン溶液に浸して結晶内に包接させた結果、35 重量％もの C_{60} が包接されていることを明らかにしている。同様に C_{70} についても包接を行い、34 重量％の C_{70} の包接に成功している。さらに、C_{60}、C_{70} 混合溶液からの C_{70} の優先的包接にも成功している。

第５章では、前章まで述べてきた細孔性結晶の微結晶を合成し、その HPLC カラムの固定相への応用について述べている。細孔性微結晶を充填したカラムを用いて化合物を分けたところ、ホスト−ゲスト相互作用を反映した化合物の分離が観測されたと述べられている。

第６章では、絶対構造既知のキラル部位を導入した細孔性結晶を合成し、そこにキラルな化合物を包接させＸ線構造解析を行うことで、化合物を結晶化することなく、絶対構造決定を行ったことが述べられている。この細孔性結晶にエナンチオマー体を包接させたところ、それぞれのゲストの細孔内での位置が異なって観測され、この細孔性結晶がキラルな環境を有することが明らかとなっている。またこの細孔性結晶を用いることで、ラセミ体混合物のキラル HPLC のフラクションからの絶対構造決定に成功している。

第７章では、本論文のまとめと将来展望が論じられている。

以上本論文では、溶液中ホスト−ゲスト化学に基づく結晶内化学が研究されている。細孔性結晶へのゲスト包接にとどまらず、結晶内化学反応やカラムの固定相への応用など様々に展開されている。また、この細孔性結晶へのゲスト包接は結晶化を必要としない新たなＸ線解析手法へと応用され、様々な分野に貢献できる手法になると期待されるものである。

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。