

審査の結果の要旨

氏名 竹澤浩気

本論文は以下の8章から構成されており、ホスト分子の空孔の形状に立脚した特異的な官能基選択的分子認識と、標的分子の構造・機能制御の手法について論じている。

序論である第1章では、これまでになされてきた人工ホスト化合物による分子認識を、ホスト空孔の形状の観点から捉え直し、この空孔形状という着眼それ自体が新しいものであることを示している。これまでに多数報告されているホスト-ゲスト系からは異なった新しい設計指針を示すという位置付けが明確にされている。

第2章では、有機小分子が効果的に集合できる形状の空孔を有する中空ホスト化合物を用いることによって、これまで極めて困難であるとされてきた、有機フッ素化合物に対する汎用的な分子認識手法を確立した。いくつかの分析手法を組み合わせることによって、溶液と結晶中の両方で有機フッ素化合物が中空ホストの内部で集合している挙動を明確に示している。

第3章では、第2章で得られた知見とともに、中空ホスト化合物が開口部を有することを利用することで、溶媒分子やホスト化合物の対アニオンとの相互作用に基づいた官能基選択的分子認識を行えることを示した。有機ハロゲン化合物が、中空ホスト分子の開口部におけるハロゲン結合を介して包接されることが一般的に見られることを明らかにした。先行研究ではハロゲン結合形成は結晶構造のみに基づいて解釈される事が多かったが、今回用いたホスト-ゲスト系では溶液構造が結晶構造において再現されるということから、溶液状態と結晶状態の双方からハロゲン結合を解析した研究としても価値が高い。

第4章では、空孔形状の制約を標的分子に作用させることにより、準安定状

態を補足することに成功した。ホスト化合物の正四面体状に配置された電子不足な配位子との相互作用を利用することで、第二級の *trans* 型アミドを、通常環境ではほとんど見られない *cis* 型構造へと変化させた。さらに、単結晶 X線構造解析によりアミド結合部位にねじれが発生していることも明らかになった。剛直とされているアミドに対し、弱い非共有結合的相互作用により構造制御を行なった研究として革新的である。

第 5 章では、第 4 章で示した原理を利用することで、標的分子の物性を変化させることに成功した。バルク溶液中で安定な分子種から、ホスト化合物の空孔形状に沿う分子種へと包接によって変換することで、その色を変化させた。塩基性条件下、赤色となったフェノールフタレインを、正四面体型の空孔形状をもつホスト分子に包接することにより構造を変化させ、色を無色へと変えた。この現象は新たなクロミズム様式であり、ゲスト分子の包接の可視化など、様々な応用が期待される。

第 6 章では、上下にねじれた空孔を利用して、四置換アルケンのねじれ型配座異性体の補足を行なった。嵩高い置換基を持つ四置換アルケンは、立体反発により平面性が崩れ、折れ畳型、ねじれ型などの光学特性が異なる配座異性体を生じる。特にねじれ型は二重結合部位に大きなねじれをもつため、可視領域に吸収極大をもつなど通常のオレフィンとは大きく異なる性質をもつ。第六章では、折れ畳型の四置換オレフィンを中空錯体に包接することで準安定なねじれ型へ変換した。さらに、中空錯体内に補足されたねじれ型配座異性体に対し、系中で化学修飾を施すことによりその配座を固定化することに成功した。これは、空孔形状を巧みに利用した分子変換であり、従来の方法では合成不可能であった配座の分子の合成手法になり得る。

第 7 章では、第六章までで示した空孔の性質に加え、中空錯体そのものもつ光化学的性質に着目し、新奇反応を開拓した。中空錯体は電子不足なパネル状配位子から構成されるため、光励起状態において強い酸化性を発現する。中空錯体内のゲスト分子は、パネル状配位子と近接するため、光照射下効率的に中空錯体への電子移動が進行する。第七章では、この現象を利用してこれまでに未開拓であった芳香族内部アルキンの *anti*-Markovnikov 型光水和反応を達成した。

第 8 章では、本論文のまとめと将来展望が論じられている。本論文において、空孔形状を考えることにより多彩な分子認識と、構造・機能制御が可能である

ことが示された。また、第 4、6 章において示された知見から、新たな分子種の活性化手法として、ホスト化合物への包接による歪み誘起が提案されている。人工ホスト化合物による基質活性化手法として完全に新しいものであり、今後の発展が期待される。

本論文に記載された実験と考察は全て論文提出者が主体となって行なったものであり、その寄与は十分である。

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。