

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12062 号
------	---------------

氏 名 山本 慎也

論 文 題 目

Studies on Synthesis and Inclusion Complexation Behavior of a Spiroborate-Based Double-Stranded Helicate Containing a Bisporphyrin Unit
(ビスポルフィリン構造を有する二重らせん型スピロボレートヘリケートの合成と包接挙動に関する研究)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	八島 栄次
委員	名古屋大学	教授	浅沼 浩之
委員	名古屋大学	教授	田中 健太郎
委員	名古屋大学	講師	逢坂 直樹

論文審査の結果の要旨

山本慎也君提出の論文「Studies on Synthesis and Inclusion Complexation Behavior of a Spiroborate-Based Double-Stranded Helicate Containing a Bisporphyrin Unit (ビスポルフィリン構造を有する二重らせん型スピロボレートヘリケートの合成と包接挙動に関する研究)」は、中央にポルフィリン部位を有する新規な二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成および中央の2つのポルフィリン間への様々なゲスト分子の包接とそれに伴う構造変化、さらに高分子鎖を有するゲスト分子の包接挙動について詳細に研究した成果をまとめたものであり、以下の5章から構成されている。

序章では、ポルフィリンを利用したホスト-ゲスト化学、分子マシンの開発ならびに二重らせん型ホウ素ヘリケートおよびデラセミ化に関するこれまでの研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第1章では、中央にポルフィリン部位を導入した新規な二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成およびゲスト分子の包接によるヘリケートの構造変化について検討した結果について述べている。中央にポルフィリン部位を導入したフェノール誘導体と水素化ホウ素ナトリウムを反応させることで、新規な二重らせん型ホウ素ヘリケートが生成することを見出し、単結晶X線構造解析の結果から、ヘリケートの2つのポルフィリン間に1分子の電子欠乏性の芳香族分子が包接され、それに伴い、2つのポルフィリン環の回転とらせん構造のねじれ運動が同時に、かつ一方方向に連動して起こることを明らかにした。

第2章では、ヘリケートのデラセミ化反応ならびにゲスト分子の不斉選択的な会合体形成について詳細に検討した結果を述べている。ラセミのヘリケートに光学活性なゲスト分子を包接させ、極少量の水を含む有機溶媒中で加熱することで、スピロボレート結合が不斉選択的に切断・再生され、その結果、らせんの巻き方向が一方方向に片寄る、デラセミ化反応が進行し、最大72%の光学純度で一方巻きに片寄ったヘリケートを不斉合成することに成功した。また、光学分割して得た左巻きのヘリケートが、ラセミのゲスト分子の一方のエナンチオマーを不斉選択的に包接することも見出し、さらに、この不斉選択的なゲスト分子の包接機構を詳細に調べた結果、光学活性なヘリケートとキラルなゲスト分子間のCH- π 相互作用が不斉選択性に大きな影響をおよぼすことを明らかにした。

第3章では、電子状態の異なる様々の置換基を有する芳香族分子を合成し、それらのヘリケートに対する包接挙動について検討した結果について述べている。ゲスト分子の芳香環のサイズと電子密度および置換基のかさ高さに依存して、ヘリケートへの包接挙動が大きく変化することを明らかにした。また、かさ高い置換基を有するゲストを用いた場合、溶媒中に存在する微量の水によるスピロボレート結合の開裂・再結合を経て、安定な会合体が形成することを見出した。

第4章では、かさ高い置換基を片末端に有し、もう一方にポリエチレングリコール鎖を有する電子欠乏性のペリレンジイミド誘導体に対するヘリケートへの包接挙動について検討した結果について述べている。ポリエチレングリコール鎖を有するゲスト分子の包接速度が、アセトニトリル中に比べ、アセトニトリルとジエチルエーテルとの混合溶媒中や過剰のアルカリ金属イオンの添加によって、著しく加速することを見出した。詳細な検討の結果、負電荷を帯びたヘリケートのスピロボレート近傍に位置するナトリウムイオンにポリエチレングリコール鎖がクラウンエーテルの様に相互作用することで包接が加速されることを明らかにした。

以上のように本論文は、中央にポルフィリン部位を有する新規な二重らせん型ホウ素ヘリケートの合成、構造ならびに、ヘリケートの内部空間への様々なゲスト分子の包接挙動について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、山本慎也君は、博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。