

## 審査の結果の要旨

論文題目 Supramolecular Chemistry and Applications of Nonplanar Chiral Porphyrins  
(非平面キラルポルフィリンの超分子化学と応用に関する研究)

氏名 水野幸民

本論文は、非平面のサドル型構造を有する不斉ポルフィリンの分子認識挙動と超分子化学に関する研究の成果について述べたものであり、以下の4章から構成されている。

第1章では、ポルフィリンがゲスト分子であるマンデル酸と水素結合を介して錯体を形成する際に、マンデル酸の絶対配置に応じてサドルの向き(円二色性の符号)が決定される機構は、ポルフィリン周辺置換基の配列によって形成される不斉なポケットで説明できることを、X線結晶構造解析や分光学的手法などを駆使すると共に、置換基の配列の異なるポルフィリンを合成することによって明らかにしている。さらに、マンデル酸以外の20種類以上の不斉なカルボン酸に関して、不斉炭素上のかさ高さの異なる置換基の位置と、サドルの向き(円二色性の符号)に一定の規則性があることを見出している。一方、得られた錯体を不斉でない酢酸溶媒中に投入し、ゲスト分子を除去した後も、その絶対配置の情報をサドル型ポルフィリンが記憶する能力は、周辺置換基が作るポケットの形との親和性に大きく依存することを見出している。これは、酢酸以外のかさ高さの異なる不斉でないカルボン酸を溶媒に用いることでも立証している。本成果は、分子認識記憶素子の新たな設計指針を与える点で極めて意義深い。

第2章では、サドル型ポルフィリンが固相状態でも、溶液中と同様に不斉認識が起きることを述べている。さらに、固相状態という高い濃度条件下では、溶液状態では不斉認識の起こらなかった N-末端を保護していないアミノ酸(双性イオン)、酸としては極めて弱いアルコール、強酸のスルホン酸などの不斉化合物に関しても、不斉認識が起きることを明らかにしている。一方、溶液状態とは異なり、固相状態では一旦捕捉した分子とのゲスト交換が極めて起こりにくいことを見出している。これらの事実は、固相状態での特異な分子認識の可能性を示すものである。

第3章では、上記の不斉認識能を持つサドル型ポルフィリンを二量化したダイマーを合成し、マンデル酸の滴定実験により、ポルフィリンモノマーの場合と同様の分子認識挙動を示すことを見出している。さらに、ダイマーに対してマンデル酸を2当量加えたところ(ポルフィリン一枚に対してマンデル酸1当量)で円二色性スペクトルの強度が最高に達し(ポルフィリンモノマーの場合は2当量で最高値)、しかも、その強度はモノマーと比較して2倍ではなく、7倍程度にもなることを見出している。この理由として、

ゲスト分子の不斉情報がポルフィリンのサドルの向きの情報に変換され、さらにサドルの向きがポルフィリンをつなぐリンカーを通したらせんを誘起していることを、ポルフィリンダイマーのモデルから考察している。以上の成果は、非線形的な不斉情報の増幅という新しい概念を提供しており、極めて意義深い。

第4章では、ラセミ体のマンデル酸類似体とサドル型ポルフィリンとの錯体の自然分晶に関して述べている。しかも、その結晶中には、一方の絶対配置を有する光学的に純粋なサドルポルフィリンの二重ラセンカラム(キラルな穴には結晶溶媒として酢酸エチルが存在)が疑似ハニカム状に集積した超分子構造が存在していることをX線結晶構造解析により明らかにしている。極めて興味深いことに、結晶溶媒は不斉エステルと蒸気で交換し、片方のエナンチオマーが優先的に結晶内に取り込まれることも見出している(75:25)。この現象と関連して、再結晶の溶媒として不斉エステルを用いることで、錯体だけでなくエステルも光学活性になる3成分の自然分晶を初めて見出している。その結晶パッキングは、酢酸エチルを溶媒としたものに酷似することを明らかにしている。この結晶のキラルなラセン空孔は、分子認識だけでなく、不斉合成反応や立体選択的重合反応のフラスコとして応用が期待される。

以上のように、サドル型ポルフィリンの不斉認識挙動に関して、基礎から応用にわたって幅広く研究している。その成果は、化学だけでなく、薬学や生物学、農学などの進展に寄与するところ大である。

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。