

論文審査の結果の要旨

氏名 吉田麻子

本論文は4章からなり、第1章は序論、第2章は bowl 型アルコールと 5 配位ケイ素部位をもつジヒドロシランを用いたカプセル型分子の合成の試み、第3章は 5 配位ケイ素部位をもつシランユニットを用いた深いキャビタンドの合成と構造、第4章は bowl 型ジオールと 5 配位ケイ素部位をもつビス(モノヒドロシラン)を用いたカプセル型分子の合成について述べている。

第1章では、これまでに研究されてきた様々なカプセル型分子を、共有結合、超分子相互作用、動的共有結合など、それらの構築のために利用している結合や相互作用の種類によって分類し、それらが持つ特長と問題点について述べている。さらに、5 配位ケイ素を含むケイ素化合物の構造、およびアルコールに対する反応性について説明している。そして、この 5 配位ケイ素の超原子価結合の特性を活用することで、これまでに報告されているものの特長を併せ持った新規なカプセル型分子を創製するという研究目的を述べている。

第2章では、柔軟なホモオキサリックス[3]アレーン骨格をもつトリオール 15、または剛直なキャビタンド骨格をもつテトロール 17 と、5 配位ケイ素部位をもつジヒドロシラン 13 との反応によるカプセル型分子の合成を試みている。いずれの場合も、目的のカプセル型分子は得られていないが、その後の研究で用いる bowl 型アルコールの骨格を選択する際の有用な指針を与えている。

第3章では、bowl 型ジオール 34 と、5 配位ケイ素部位をもつジヒドロシラン 13 との反応による深いキャビタンド 30 の合成、およびその構造について述べている。キャビタンド 30 のモノヒドロシラン部位は 5 配位状態をとっており、ケイ素上の水素は三方両錐構造のエクアトリアル位を占めていることを明らかにし、このことがもう一分子のジオール 34 との反応性を低下させた原因であると結論している。また、結晶状態では、キャビタンド 30 が再結晶溶媒として用いたヘキサンを一分子取り込み、シャトルコック状のカラムを形成していることを明らかにしている。つながったチャンネルではなく、閉じたキャビティが有機分子をゲストとして取り込んでカラム構造を形成した例は少なく、興味深い。

第4章では、かご型分子 42 の合成、およびカプセル型分子 43、44 の合成について述べている。かご型分子 42 は、bowl 型ジオール 34 と、ビフェニレンをスペーサーとするビス(モノヒドロシラン) 39 を加熱するのみで定量的に生成すること、またそのキャビティがナノスケールを有することを明らかにしている。一方、新規なカプセル型分子 43、44 は、ジオール 34 とフェニレンをスペーサーとするビス(モノヒドロシラン) 40 を加熱することでそれぞれ約 30%、25%の収率で単離されている。そしてその生成機構が、34 と 40 が鎖状に連結した多量体成分が閉環分解するバックバイティング機構であることを、単離した多量体成分から 43 と 44 が得られるという実験結果から推定している。また、単離した 43 と 44 をそれぞれ単独で加熱すると、いずれの場合も 43 と 44 をほぼ同じ割合で含む混合物を与えるという結果から、これらが熱力学支配下で生成することを示している。続いて、 C_{60} を添加して同反応を行い、 C_{60} のテンプレート効果について検討している。 C_{60} を添加すると、添加しない場合に比べ、環化体が生成する反応が顕著に促進されること、しかし添加・無添加に関わらず 43 と 44 の最終的な収率には違い

が見られないことから、 C_{60} は環化体の生成において速度論的なテンプレートとして働いていると解釈している。また、 C_{60} を添加した反応により得た 43 のUV-visスペクトルを測定し、添加しない反応で得た 43 には観測できない長波長領域の吸収を観測している。さらに、粗生成物の ^{13}C NMRスペクトルを測定し、フリーの C_{60} では観測されない幅広のピークを観測している。これらは、現在のところ構造については明らかにされていないものの、カプセル型分子と C_{60} が錯形成をしていることを示唆する結果であると考えている。

なお、本論文は川島隆幸・後藤敬との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士(理学)の学位を授与できるものと認める。