

審査の結果の要旨

氏名 庄子良晃

全共役性の球状炭素クラスターであるフラーレン C_{60} は、その発見以来多くの興味を集めて来た。現在 C_{60} はその大量製造法および精製法が確立しており、年間トンスケールでの生産が可能である。一方、フラーレンには C_{60} 以外に、多様なサイズ、形状の高次フラーレンが存在する。高次フラーレンは低いバンドギャップやキラリティなど、 C_{60} にはない興味深い性質を有している。しかし、効率的な分離法が確立していないことが研究試料の量的な確保を困難にしており、これまでの「フラーレンのサイエンス」は、「 C_{60} のサイエンス」とほぼ同値であった。本論文では、分子認識化学における球状クラスター化合物のサイズ、対称性認識の方法論確立を目的とし、それに基づく効率的かつ簡便な高次フラーレンの分離法の開拓を目指した研究について述べている。

序論では、 C_{60} をはじめとする炭素クラスター類について概観している。フラーレンのサイズ分離およびキラルな異性体の光学分割の現状および問題点について述べ、分子認識の方法論確立の必要性を述べている。 C_{60} を取り込む過去のホスト分子についても概観し、金属ポルフィリン二枚を柔軟なメチレンリンカーで連結したホスト分子の分子デザインについて述べ、高次フラーレンのサイズ、対称性認識の方法論を明示している。

第1章では、ホストを用いたフラーレンのサイズ認識について報告している。亜鉛ポルフィリン環状二量体をホストとして用い、工業的に得られたフラーレン混合物から C_{100} を超える巨大フラーレンを高選択的に抽出できることを示している。その際、ホストの空孔サイズおよびポルフィリン部位の電子ドナー性がフラーレンへの選択性に大きく寄与していることを示している。紫外可視吸収スペクトルおよび 1H NMRスペクトルから、高次フラーレン C_{96} もホストと包接複合化することを示し、また滴定実験による会合定数の算出により、フラーレン抽出の選択性は各フラーレンのホストに対する親和性を反映していることを示している。

第2章では、キラルフラーレンのキラルセンシングについて述べている。 C_{76} 等のフラーレンのキラリティがその π 表面のキラルな湾曲によることに着目し、同様に不斉に歪んだ π 表面を有するキラル M 置換ポルフィリンを用いてホストを設計し、その方法論の有効性を示している。ホストと C_{76} から構成されるジアステレオ複合体が 1H NMR上で異なるケミカルシフトのシグナルを与えることを示し、これを利用して既報よりも正確な C_{76} のモル円二色性 $\Delta \epsilon$ の値を決定することに成功している。また、 1H NMR上でのセンシングには、複合体間での C_{76} の交換のダイナミクスを抑えることが必須であることを示して

いる。

第3章では、第二章で得られた結果に関連して、キラルフラレンのセンシングにおけるホストの置換基効果について述べている。ホストは柔軟なメチレンリンカーによって連結されており、ゲストフリーの状態では様々なコンホメーション異性体が存在する。一方、フラレンを取り込んだ際には、ホストのコンホメーションは固定される。嵩高い置換基がリンカー部位と隣接しているホストではゲストフリーの状態のコンホメーションが規制され、フラレンを取り込む際のエントロピー減少が抑えられることを示している。このことは、 C_{76} との会合常数の増大およびゲスト交換のダイナミクスの減少につながり、結果として 1H NMRスペクトル上での高いセンシング能が実現される。

第4章では、新規な不斉ポルフィリン誘導体の合成について述べている。5,15-ジアリル-オクタエチルポルフィリンの*N*-2-ヒドロキシエチル化体は自発的にN上置換基の酸素原子がメソ位の炭素原子と共有結合を形成したフロリンへと自発的に変換されることを見だし、フロリンについては 1H NMRスペクトルおよびX線結晶構造解析による詳細な同定を行なっている。このフロリンはキラルHPLCによる光学分割が容易であり、かつ立体選択的にN置換ポルフィリン誘導体への変換が可能である。またこのフロリンは塩酸や酢酸などのプロトン酸の添加により定量的に*N*-2-ヒドロキシエチルポルフィリンのプロトン化体を与え、中和操作により再び定量的にフロリンへと変換されることを報告しており、マイルドな酸による可逆な芳香族化/非芳香族化が可能な化合物であることを示している。

第5章では、キラルフラレンをエナンチオ選択的に取り込む初めてのホスト分子について報告している。第4章で開発した、ピロールβ位にエチル基を有するキラルN置換ポルフィリンを導入したキラルホストを用いて抽出操作を行なうことで、ラセミ体の C_{76} からその光学異性体を7% e.e.にまで濃縮出来ることを示している。ホストの C_{76} に対するエナンチオ選択性は 1H NMRスペクトルからも定量的に評価している。第2、3章で報告した、 C_{76} にエナンチオ選択性を示さないホストとの比較から、キラルフラレンの球状構造に由来するキラリティを認識する為には、ホスト内部に高度な不斉空間が必要であることを示している。

以上、本論文では、高次フラレンのサイズ、対称性の認識を実現している。これにより、巨大フラレン試料の量的確保およびキラルフラレンの簡便かつ効率的な光学分割が可能になると考えられ、それらの材料科学への応用などといった今後の発展に寄与するところが大きい。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。