

氏名	本多 勇作		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	5818	号
学位授与の日付	平成30年 9月27日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	<i>p</i> -Sulfonatocalix[6]arene および Cucurbit[6]uril の包接挙動の解明：塩および圧力の効果		
論文審査委員	教授 末石 芳巳	教授 花谷 正	准教授 岡本 秀毅
学位論文内容の要旨			
<p>包接化合物は、薬品や食品の分野など様々な分野において利用されており、その包接挙動の解明は非常に重要な役割を持っている。本研究では、ゲスト分子のサイズに合わせて空孔サイズを変えることができる <i>p</i>-sulfonatocalix[6]arene (Calix-S6)と空孔サイズが固定されている cucurbit[6]uril (CB[6])の2つのホスト分子に対し、様々なゲスト分子を用いて溶媒極性、温度の他に塩および圧力の効果を調べ、また、包接化合物の構造を決定し、包接機能の解明及び比較を目的とした。</p> <p>【Calix-S6の包接挙動】 フェノチアジン色素である Methylene Blue (MB) をインディケーターとして用い、水溶性の Calix-S6 (ホスト分子) への6種のイミダゾリウム塩 (イオン性液体) の包接挙動を調べた。可視光領域に吸収のないイミダゾリウム塩と Calix-S6 の包接定数 K_{IL} を見積もるために、MB を共存させ競争的包接機構を構築し、6種のイミダゾリウム塩と Calix-S6 との包接定数 K_{IL} を見積もった。包接定数 K_{IL} は、イミダゾリウム塩の中のアルキル鎖の長さに対し、特異的な置換効果を示すことを見出し、また、カウンターアニオンによって包接平衡定数が異なることを示した。包接化合物の ^{19}F-NMR 測定より、Calix-S6 はカチオン分子だけでなく、カウンターアニオンとの錯形成が示唆された。さらに、カウンターアニオンの違いによる Calix-S6 の包接能の違いは、Calix-S6 との錯形成物の構造の違いに起因することを明らかにし、包接挙動の解明をおこなった。カウンターアニオンとの錯形成が無視できる4種のイミダゾリウム塩と Calix-S6 との包接に及ぼす圧力の効果からは、包接に伴う反応体積を算出し、包接される分子の大きさに合わせて Calix-S6 のコンフォメーションが変化することを示すなど、Calix-S6 の包接挙動 (機能解明) について体積の観点からも詳細に議論した。</p> <p>【CB[6]の包接挙動】 CB[6]の包接化合物形成について、アルカリ金属塩存在下で、CB[6]と4種の様々な長さをもつ芳香族アミン類との包接定数を決定したところ、塩の種類により包接定数 K は、$Cs^+ < Na^+ < K^+$ の順で安定な包接化合物を形成することがわかった。また、1H-NMR スペクトルのシフトからアルカリ金属カチオン水溶液中における包接化合物の構造を推定した。配位したアルカリ金属カチオンとゲスト分子との交換は起こらず、カチオンが配位した CB[6]は芳香族アミン類の末端を包接することがわかった。</p> <p>以上の結果から、Calix-S6 および CB[6]の長鎖分子に対する包接挙動を比較しながら、それぞれの包接挙動の特徴を明らかにした。</p>			

論文審査結果の要旨

本論文では、ゲスト分子のサイズに合わせて空孔サイズを変えることができる *p*-sulfonatocalix[6]arene (Calix-S6)と空孔サイズが固定されているcucurbit[6]uril (CB[6])の2つのホスト分子に対し、様々なゲスト分子を用いた包接機能の解明と包接能の比較をおこなった。

Calix-S6によるイミダゾリウム塩の包接挙動を解明するために、メチレンブルーをインジケータとして用いる競争的包接機構を構築し、6種のイミダゾリウム塩とCalix-S6との包接定数 K_{IL} を見積もった。包接定数は、イミダゾリウム塩の中のアルキル鎖の長さに対する特異的な置換基効果を見出し、また、カウンターアニオンによって包接定数が異なることを示した。¹⁹F NMR測定より、Calix-S6はカチオン分子だけでなく、カウンターアニオンとの錯形成がおきていることを示唆し、Calix-S6の包接機構の解明をおこなった。さらに、カウンターアニオンとの錯形成が無視できるイミダゾリウム塩（ハロゲン化物）とCalix-S6との包接に及ぼす圧力の効果からは、包接に伴う反応体積を算出し、包接される分子の大きさに合わせてCalix-S6のコンフォメーションが変化することを示すなど、Calix-S6の包接挙動（機能解明）について体積の観点から詳細に議論した。

CB[6]の包接化合物形成について、アルカリ金属塩存在下で、CB[6]と4種の様々な長さをもつ芳香族アミン類との包接定数を決定し、また、¹H NMRスペクトルのシフトからアルカリ金属イオン水溶液中における包接化合物の構造を推定した。これらの結果に基づいて、アルカリ金属イオンが配位したCB[6]の芳香族アミン類に対する包接挙動を明らかにした。

本論文の内容である典型的な2つの包接機能分子の機能解明・比較に関する情報は、社会的貢献もおおきい。論文発表を総合的に審査した結果、本論文は博士後期課程学位論文に値するものと認定する。