

学位審査報告書

新制

人

114

(ふりがな)	いしばし こういち
氏 名	石橋 孝一
学 位 (専攻分野)	博士 (人間・環境学)
学 位 記 番 号	人博 第 466 号
学 位 授 与 の 日 付	平成21年3月23日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当
研 究 科 ・ 専 攻	人間・環境学研究科 相関環境学専攻
(学位論文題目)	
窒素原子を配した大環状かご型化合物の合成 と物性に関する研究	
論 文 調 査 委 員	主査 准教授 津江 広人 副査 教授 山口 良平 副査 教授 山本 行男 副査 教授 田村 類

人間・環境学研究科

(論文内容の要旨)

本学位申請論文は、次世代のエネルギー源として注目される水素ガスの製造過程で生成する二酸化炭素などの温室効果気体を捕捉することのできる新たな分子系の創製について述べたものである。学位申請者は、混成状態が柔軟に変化する窒素原子に着目して、同原子で芳香環のメタ位を連結した新規大環状かご型化合物（アザカリックスアレーン）を合成し、本分子系が二酸化炭素に対して親和性をもつことを明らかにしている。さらに学位申請者は、本分子系のトポロジー的対称性を利用した分子磁性についても探求し、本分子系に備わる多彩な機能とその発現メカニズムを分子認識化学と分子磁性化学の両面から解き明かしている。

本学位申請論文は、4章から構成されており、第1章は導入部である。ここでは、母体化合物であるカリックスアレーンおよび既知のヘテロカリックスアレーンの合成法、構造的特徴、分子認識挙動、分子磁性の発現原理について解説し、これらの化合物群における気体吸蔵メカニズムが未解明であること、また分子磁性を発現する化学種の安定性に課題があることを指摘している。さらに、これらの課題を解決しうる新たな分子系として、本学位申請論文で研究対象としたアザカリックスアレーンの特徴について論じている。

第2章では、アザカリックスアレーンの合成法の確立と分子構造の解析を行っており、特に後者の内容は第3章と第4章にも密接に関係している。合成においては、パラジウム触媒アリールアミノ化反応における効率低下の原因を精査し、その解決策として「一時的 *N*-シリル化法」を考案するとともに、これを適用して環状四量体および環状六量体の合成法を確立している。分子構造の解析はX線結晶構造解析と核磁気共鳴分光法を用いて行われており、環状四量体では結晶中での立体配座が溶液中でも維持されていることを温度可変測定および緩和時間の測定から実験的に明らかにしている。また、密度汎関数法を用いて、この堅固な構造には架橋窒素原子と芳香環との共役が深く関与していることを示し、この知見をもとに4つの架橋窒素原子のうち3つに置換基を導入するとキラリティーが発現することを実証している。環状六量体についても同様に分子構造の評価を行い、環状六量体の架橋窒素原子は、溶液中において分子内水素結合を形成していることを見出し、さらに結晶中では同原子が分子内だけでなく分子間での水素結合にも関与して、一次元ナノチャンネル構造をもつ包接結晶が構築されることを明らかにしている。また、架橋基として窒素原子を持たない化合物との対比から、アザカリックスアレーンでの窒素原子の導入効果を詳細に考察している。

第3章では、気体吸蔵特性を評価するための実験装置を自作し、第2章で合成されたアザカリックスアレーンを用いて、大気的主要四成分に対す

る気体吸蔵能を評価している。第2章において、環状四量体は密に充填された結晶構造を構築する一方、ヘキサンまたはベンゼンを包接した環状六量体は、擬似結晶多形の関係にあり、いずれもナノチャネル型の結晶構造をもつことが明らかになっている。環状六量体の包接結晶から脱溶媒を行うと単結晶性は失われ、微粉末結晶へと形態が変化するが、この微粉末結晶はナノチャネル型の結晶構造を維持していることを、粉末X線回折法と赤外分光法を用いて結論づけている。環状六量体が大気的主要四成分のうち二酸化炭素を迅速かつ選択的に吸蔵した一方、環状四量体では気体の吸蔵が認められなかったことから、結晶構造と気体吸蔵特性との間に相関があることを実験的に示している。さらにメタンに対する気体吸蔵実験ならびに気体分子との分子間相互作用を詳細に解析することにより、環状六量体で観察された二酸化炭素の選択的な吸蔵には、主として双極子-四重極子相互作用と分散力が関与していることを明らかにし、気体吸蔵能の向上への指針として分極率体積の増大が必要であることを導いている。

第4章では、第2章で合成されたアザカリックスアレーンの酸化挙動と分子磁性について考察を行っている。酸化挙動の評価は、サイクリックボルタンメトリー法を用いて行われており、環状四量体は二電子酸化過程まで安定であることを見出している。モノカチオンラジカル種については、電子スピン共鳴分光法を用いたその場観察を行い、密度汎関数法での理論計算とシミュレーションから不対電子が分子全体に非局在化していることを明らかにしている。また、ジカチオンラジカル種についても同様の解析を行い、同化学種が基底三重項状態で存在することを見出している。さらに、環状六量体および鎖状構造をもつ参照化合物の酸化挙動を調べ、これらの比較から分子構造と酸化挙動の関係について詳細な考察を加えている。その結果、環状四量体で観測された安定性は、第2章で明らかとなった分子骨格の剛直性に加えて、大きなスピン密度をもつ部位が立体的に保護されていることに起因していると解釈され、磁性を有する安定な酸化種を得るためには、トポロジ的対称性ととも安定化を促す構造的要因が必要であることを分子設計指針として提示している。

以上、本学位申請論文は、二酸化炭素を捕捉する新たな分子系としてアザカリックスアレーンを創製し、その分子認識化学と分子磁性化学について詳細な解析と考察を行っている。

(論文審査の結果の要旨)

持続可能な社会の構築に向けて、化石燃料に代わる次世代のエネルギー源として水素ガスが注目されている。水素ガスを利用する燃料電池が、従来とは異なる発電方法によって高い発電効率を実現し、さらに二酸化炭素などの温室効果気体を原理的に出さないためである。しかし、その燃料となる水素ガスの製造・精製・貯蔵といった点においては技術革新が求められている。現在、水素ガスは水蒸気改質法によって製造されているため、得られる水素ガスには二酸化炭素やメタンなどが含まれる。したがって、水素ガスを効率的に精製するためには、水素は吸蔵せずに、水素以外の気体を選択的に吸蔵する精密分離材料が求められている。活性炭、シリカゲル、ゼオライト、多孔性金属錯体などを用いた研究が進められる中、ごく最近カリックスアレーンが新たな気体分離材料として注目を集めている。しかしながら、この分子がこれまで対象としてきたのは主として溶液中での化学であり、気体分子を標的とした研究は必ずしも十分になされてきたとは言いがたい。特に気体吸蔵メカニズムが明らかになっていないことは、現在の分子認識化学における課題のひとつとなっている。

本学位申請論文は、水素ガスの製造過程における副産物であると同時に温室効果気体である二酸化炭素を捕捉する新たな分子系として、窒素原子で芳香環のメタ位を連結した大環状かご型化合物（アザカリックスアレーン）を設計し、その合成法を確立するとともに、気体吸蔵メカニズムの解明を通して気体吸蔵のための指針を提示したものである。さらに学位申請者は、本分子系のトポロジー的対称性を利用した分子磁性についても探求し、窒素原子を配した類縁化合物において初めて高スピン状態を観測することに成功しており、本論文はこの点においても高く評価できる。

第1章では、母体化合物であるカリックスアレーンおよび既知のヘテロカリックスアレーンの合成法、構造的特徴、分子認識挙動、分子磁性の発現原理について解説し、これらの化合物群における気体吸蔵メカニズムが未解明であること、また分子磁性を発現する化学種の安定性に課題があることを指摘している。さらに本学位申請論文で研究対象としているアザカリックスアレーンの特徴について述べており、分子認識化学と分子磁性化学における課題に対して分子レベルからの解決を図ろうとする本テーマに着眼したことは有機化学の研究に携わる者として優れた着眼点を有していると評価できる。

第2章では、合成法の確立と分子構造の解析を行っている。合成においては、パラジウム触媒アリールアミノ化反応における効率低下の原因を精査し、その解決策として「一時的 *N*-シリル化法」を開発している。この新たな方法は、副反応である β 脱離反応を抑制し、アリールアミノ化反応の適用範囲を拡張することから、有機合成化学への大きな貢献であると評価

できる。また、この方法を適用して合成された環状四量体と環状六量体は、母体化合物とは異なる物性を示すことを見出し、その要因が架橋窒素原子と芳香環との共役にあることを明らかにしている。アザカリックスアレーンの合成法を確立したのみならず、母体化合物との構造的な類似点と相違点ならびにその発現原理を解明したことは学術的に意義深い。

第3章では、大気的主要四成分に対するアザカリックスアレーンの気体吸蔵特性について評価を行っている。国内外の研究者によって本分子系の類縁化合物が種々合成されているが、気体分子への親和性を調査した例は皆無であった。このような中、学位申請者は、気体吸蔵特性を解明するための実験装置を自作し、環状六量体の微粉末結晶が大気的主要四成分のうち二酸化炭素を迅速かつ選択的に吸蔵することを見出すとともに、分子間相互作用の詳細な解析から、この選択的な気体吸蔵には、主として双極子-四重極子相互作用と分散力が働いていることを明らかにしている。さらに学位申請者は、得られた知見を統合して、気体吸蔵能の向上には分極率体積の増大が必要であることを述べており、気体吸蔵研究の新たな展開に向けて重要な指針を与えている。

第4章では、アザカリックスアレーンの酸化挙動とトポロジ的対称性を利用した分子磁性について考察を行っている。環状四量体が二電子酸化過程まで安定であることを見出し、モノカチオンラジカル種の不対電子は分子全体に非局在化すること、またジカチオンラジカル種は基底三重項状態で存在することを明らかにし、窒素原子を配した類縁化合物において初めて高スピン状態を観察することに成功している。環状六量体および鎖状構造をもつ参照化合物の酸化挙動についても検討し、これらの比較から分子構造と酸化挙動の関係について詳細な考察を加えており、安定な酸化種を得るためには、分子骨格の剛直性と立体的な保護の二つの条件を満たす必要があるという分子設計指針を提示したことは分子磁性化学への大きな貢献と言える。

このように、本論文は、二酸化炭素を捕捉する新たな分子系としてアザカリックスアレーンを創製したのみならず、本分子系に備わる機能とその発現メカニズムの解明を通して、有機合成化学、分子認識化学、および分子磁性化学における重要な知見を重ねた優れた研究である。学位申請者が所属する相関環境学専攻分子・生命環境論講座の目的の一つは、有機分子や有機物質のもつ構造ならびに機能とその発現のメカニズムを考究することであり、本論文は、この目的に沿った内容を備えたものと言える。

よって本論文は博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成21年1月27日、博士論文とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。