

別紙 1 (博士論文の審査結果の要旨)

専攻名 システム創成科学専攻

氏 名 HANG CONG

グリコウリルと呼ばれる単位が数個メチレン単位を介して環状につながった環状オリゴマーであるククルビットウリルは、その特異な構造と、それに基づく優れた分子認識機能を持つことから、近年、基礎、応用の両面から活発な研究が行われている。本物質はその空孔内部に基質分子を取り込み、基質の起こす有機反応の触媒として働くことが近年、発見され、活発に研究が行われている。しかし、本物質は有機溶媒に溶けにくく、これ以上反応する場所がないため加工性に欠ける難点がある。本研究では、この問題点を克服するために、ククルビットウリルの下半分を切り取ったヘミククルビットウリルの実用的な合成法の開発および超分子触媒としての有効性をまとめたものである。本学位論文成果は2章から5章に著されており、6章においてそれらの総括をしている。

第1章ではククルビットウリルを用いる超分子触媒の概論、最近の研究動向および本研究の意義と目的について述べている。

第2章では本研究の鍵段階となるヘミククルビットウリルの実用的な合成法の開発について述べている。塩酸中、エチレンウレア (2-イミダゾリジノン) とホルムアルデヒドから環状オリゴマーが高収率で得られた。反応条件を種々設定することにより、6量体であるヘミククルビット[6]ウリルと12量体であるヘミククルビット[12]ウリルの選択的合成法確立に成功している。

第3章では、種々のヒドロキシベンジルアルコール類の α -ヨードキシ安息香酸 (IBX) による酸化反応をヘミククルビット[6]ウリル触媒存在下、クロロホルム中で行っている。本触媒が酸化反応の化学選択性を増大させることを明らかにしている。さらに、

計算化学を用いて、ホスト-ゲスト相互作用が本酸化反応の遷移状態の安定化に大きく寄与していることを実証している。

第4章では、種々のカルボン酸のエステル化反応のヘミククルビット[6]ウリルによる触媒活性を検討し、本触媒がエステル化反応の触媒として有効であり、高い基質選択性の発現を明らかにしている。

第5章では、フランの酸素酸化反応をヘミククルビット[6]ウリル触媒存在下で行っている。ヘミククルビット[6]ウリル触媒は酸素酸化反応の触媒として有効であるが、ヘミククルビット[12]ウリルは触媒活性を発現しなかった。本研究で酸化生成物であるフラン-2,5-ジオールがホスト-ゲスト錯体として反応系中に安定に存在していることを核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H NMR}$) で観察出来たことは特筆すべき成果であろう。さらに、本触媒系は2-メチルフランおよびチオフェンの酸素酸化にも有効であることがわかった。

第6章では、本論文の総括を示すとともに、ホスト-ゲスト相互作用に基づく超分子触媒が関与する新しい分野への応用および今後の展望も含めて言及している。

以上、本論文では、ヘミククルビットウリルの新しい実用的な合成法の開発に成功するとともに、本化合物群の構造と超分子触媒能との相関関係を解明および有機化学反応への応用を明らかにするなど、多くの研究成果が得られている。本研究成果は、有機溶媒可溶性超分子触媒の開発への重要な指針を与え、今後の分子認識化学のみならず超分子化学に寄与することが大きい。

平成26年8月4日公聴会において学位論文の内容及び参考論文の関連事項などについての説明を受けるとともに、質疑応答を行った。それに対して、今後の展望も含めて同氏により明確に解説され、的確な応答があった。

よって、本論文は、博士(理学)の学位論文に値するものと認める。