

審査の結果の要旨

本論文はサイズの大きな球状 dendriマーが提供するナノ孤立空間を用いた有機反応制御に関する研究の成果について述べたものであり、以下の序論・本文 3 章・展望の 5 部構成となっている。

序論では、Dendriマーナノ空間の可能性と重要性、そして触媒反応および補酵素 B₁₂ の化学における dendriマーナノ空間の位置付けについて述べるとともに、本研究の目的とその意義について述べている。

第一章では、新規補酵素 B₁₂ モデル錯体について述べている。補酵素 B₁₂ は天然においてラジカル反応を精密に制御するため、多くの分野において盛んに研究が行われてきたが、従来の人工モデル錯体の化学選択性はあまり高くなかった。一方、本論文のようにアポタンパクが提供する孤立空間を意識したモデルは未だ少なく、上記の新規人工モデル系による反応制御は大変興味を持たれる。このような背景により、サイズや分子形態の異なる一連の dendriマーコバルトポルフィリン錯体(*m*-[Gn]TPP)Co^{II} (*n* = 0–3)および(*p*-[Gn]TPP)Co^{II} (*n* = 0–3)を分子設計および合成し、これらを用いたプロパルギルアルコールとの AIBN 開始アルケニル化反応の制御を試みている。この反応はコバルト錯体間の相互作用によって複数の生成物が得られることが知られているが、検討の結果、内部に適切なサイズの空間を有するサイズの大きな dendriマー(*m*-[G3]TPP)Co^{II} が、アルケニル化を遅延することなく単一の生成物を与え、極めて高い化学選択性を実現することを示している。またこの時、サイズの大きな dendriマーを用いることによって従来の反応機構モデルに新しい知見を加えることに成功している。本成果は、数ある補酵素 B₁₂ モデル錯体の中でも群を抜く化学選択性を示したという点において生化学的見地からの意義が大きいと、同様に合成的見地からの意義も大きい。

第二章では、ナノスケールのフラスコとしての dendriマーの有用性を拡張すべく、前章よりも更に 1 世代大きな(*m*-[G4]TPP)Co^{II} を加えた一連の dendriマーを用い、サイズの大きな(*m*-[G3]TPP)Co^{II} の高化学選択性に一般性があることを示しており、その上で特に 1-ヘキシンを用いた詳細な検討を行っている。

ここで、前章で(*m*-[G3]TPP)Co^{II} が実現した高い化学選択性の起源について追求する一方で、上記反応を通じ、 dendroliマーを用いた反応制御を行う上で重要な dendroliマーの特性について考察を加えている。その結果、高化学選択性が dendroliマーの立体効果のみならず、副反応を促す活性種の生成を dendroliマーが抑制することによって実現されるという、新規 dendroliマー触媒を設計する上で極めて重要な知見を得ている。一方で、最もサイズの大きな (*m*-[G4]TPP)Co^{II} が基質の極性を判別し、特にプロパルギルアルコールを用いた場合、反応が大きく遅延することを見いだしている。分子動力的考察から、最も大きな *m*-[G4]が世代の小さな *m*-[G3]以下の dendroliマーよりもはっきりした外殻構造を有する事が示唆され、実際の実験結果と併せて *m*-[G4] dendroliマーが完全孤立系を実現することを示している。

第三章では dendroliマーポルフィリンのベンジルロジウム錯体に対する光誘起一酸化炭素挿入反応を試みている。二価ロジウム錯体はコバルト錯体に比べ強烈な金属ラジカル性を示すことから、その反応制御は大変興味深い。一酸化炭素共存条件ではロジウム-炭素結合間に一酸化炭素が挿入した安定なアシル錯体生成によってその活性を喪失してしまう。実験の結果、サイズの大きな dendroliマーがアシル錯体生成を著しく遅延し、二価ロジウム錯体の選択性が飛躍的に向上することを見いだしている。このとき、サイズの大きな dendroliマーが反応中心への一酸化炭素の接近を抑制する一方で、有機ラジカル種の拡散速度に変化が無かったことから、 dendroliマー組織が一酸化炭素分子とアルキルラジカルを認識しているために反応の遅延と選択性の変化が観測されたと考察している。本成果は従来の反応制御法では実現困難な現象を示しており、新規有機反応設計の観点において、新たな方法論を提示するものとして興味深い。

展望では、本論文の成果を踏まえた上で、 dendroliマーナノ空間を用いた反応制御に関する展望について述べている。

以上のように、 dendroliマーナノ空間を用いることによって高度に化学反応を制御し、極めて高い化学選択性の実現可能であることを示している。その成果は、生化学のみならず有機合成化学の進展に寄与するところ大である。

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る。