

審査の結果の要旨

氏名 村瀬 隆史

制限された孤立空間内に官能基を濃縮することができれば、溶液中で分散した状態とは異なる新たな機能を発現させることが可能となる。自己集合を活用して制限された孤立空間を構築する手法は、(1) 両親媒性ブロックコポリマーからなるポリマーミセル形成と、(2) 生体高分子（タンパク・ウイルス）が形成する球骨格の利用の二つに大別される。しかし、両者の場合においても、孤立空間内への官能基の濃縮と数・空間配置の制御を同時に成し遂げることはできない。

本研究では、パラジウム 12 個と配位子 24 個から自己集合により構築される、 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体に着目した。錯体の内面を、24 個の官能基で 100% 修飾することにより、官能基の精密濃縮を行った。さらに、反応性の官能基（光応答性、重合性）を用いることにより、孤立空間内の特性を動的に変化させ、新たな機能を発現させることに成功した。

本論文は以下の 7 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景、目的および概要を論じた。

第 2 章では、 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体が、ピレンのような比較的大きくて平板状である官能基でも、24 個を内包し、かつ濃縮することができる大きな空間を提供していることを分光学的に証明した。光加水分解により、錯体内に濃縮されていたピレンが放出され、錯体内部が空になることから、制限された孤立空間内の特性を光により不可逆的に変化させられることを証明した。

第 3 章では、制限された孤立空間内の特性を、光により可逆的に変化させるために、可逆的な異性化反応が可能であるアゾベンゼン 24 分子を $M_{12}L_{24}$ 球状錯体内に濃縮させた。表面にカチオンを付与した錯体内にアゾベンゼンが濃縮されることにより、錯体内部に疎水的な環境が構築され、この疎水性の強度がアゾベンゼンの異性化により可逆的に変化することを証明した。

アゾベンゼンの *cis* 体は *trans* 体よりも親水性が高いために、紫外光照射により錯体内部の疎水性の強度が減少した。この変化は疎水性ゲスト分子の $^1\text{H NMR}$ スペクトルに現れ、ゲスト分子に由来するピークの低磁場シフトとして観測された。50 °C で加熱し、アゾベンゼンを全て *trans* 体に戻すと、錯体内部の疎水性の強度は初期状態に戻った。錯体内部の on/off の二状態間を外部刺激により可逆に変化させることに成功した。

第 4 章では、制限された孤立空間内の on/off の変化をより顕著にするために、24 個の重合性官能基メタクリル酸メチル (MMA) を錯体内に濃縮させ、内面ラジカル重合を実現した。MMA ユニットの球骨格を繋ぐエチレングリコールリンカーの長さを変えることにより、錯体内での MMA ユニットの密集度を調節した。

錯体内でのラジカル重合は、重合後も球骨格を維持し、リンカーがトリエチレングリコールの時が最も高い重合効率を与えた。球状錯体内での MMA ユニットの密集度が高いほど高い重合効

率を与えることが、分子モデリングからも明示された。さらに、球状錯体内部にモノマーが濃縮されたことにより、通常バルク重合では反応がほとんど進行しないような低濃度条件下でも、錯体内部では重合が進行することが分かった。

第 5 章では、錯体内表面をカチオンで修飾することにより、アニオン性モノマー（スチレンスルホン酸ナトリウム）を、リンカーを介することなく錯体内に濃縮させ、内面ラジカル重合を行った。モノマーが静電相互作用により、錯体内に取り込まれ濃縮されながら重合が進行するため、重合初期速度が大きくなった。一方、最終的な重合転化率（モノマー消費率）は、カチオン性空間内では抑えられた。このことは、重合の進行とともに価数が大きくなるアニオン性ポリマーが、カチオン性の制限された孤立空間内に包接されているために、重合反応が空間の大きさによって制御されたことを示唆している。

第 6 章では、 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体が高対称性が高い立方八面体構造を、金属を用いることなく有機分子のみで構築することを目指した。芳香族ジニトリルの濃縮、三量化によるトリアジン環形成を活用して、一段階で構築することを試みたが、所望の化合物を得ることはできなかった。しかし、合成過程で生成するトリアジン環含有オリゴマーが、非常に強い青色発光を示すことを発見した。

第 7 章では、本研究の総括と今後の展望を論じた。

以上、本論文では、ポリマーミセルや生体高分子を用いても実現できなかった、制限された孤立空間内への官能基の精密濃縮を、 $M_{12}L_{24}$ 球状錯体を用いることによって初めて成功した。配位子設計の段階で機能性官能基を配位子に付与するため、24 個の官能基が錯体内部に精密に濃縮されることを明らかにした。錯体内での官能基の濃縮割合は、官能基と球骨格を繋ぐリンカーの長さを調節することで変化するため、官能基の大きさに応じて、任意の位置に官能基を配置することが可能となる。制限された孤立空間内に官能基を精密に濃縮させることは、新規な機能や材料へと応用展開できると考えられる。

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られる。