

## 審査の結果の要旨

氏名 山口拓実

本論文は、ナノメートルサイズの自己組織化孤立空間を化学反応場とすることで、通常的手法では達成不可能な特異反応の創出を行った。分子の反応性を空間的に制御する特異な反応場として、近年、人工ホスト分子の利用が注目されている。しかしながら、適切な大きさの空孔をもつホスト分子の合成は困難であり、用いられる基質も限られるため、既存の研究例では通常反応の促進や選択性の向上にとどまるのみであった。これに対し本論文では、有機配位子と金属イオンとの自己組織化により構築した、合理設計された三次元孤立空間を用いることで、基質との立体的、電子的な相互作用を巧みに利用した新奇反応を開発した。

はじめに、パネル状三座配位子とシス位を保護したパラジウム錯体からなる自己組織化かご状錯体を用いて、共役カルボニル化合物の選択的分子間光反応を行った。共役カルボニル化合物は通常、光照射により複数の反応が同時に進行してしまい、所望の反応のみを選択的に行うことは困難である。これに対し、自己組織化孤立空間内へオルトキノロン類とトルエン誘導体を同時に包接することで、分子間光反応を定量的かつ速やかに達成した。各種 NMR、X 線結晶構造解析、吸収スペクトル測定による詳細な解析から、ホストの立体的制約と電子的な相互作用の協奏効果によって、通常溶液中における反応では全く得られない 1,4 付加体が一義的に生成することを明らかにした。

続く第 3 章では、種々の不活性  $\pi$  共役系分子とマレイミド誘導体との交差環化反応を検討し、前例のないトリフェニレンへの [4+2] 付加環化反応を達成した。自己組織化錯体内では包接された分子同士が近接し、あらかじめ反応点が接近するため、通常は不活性な化学種であっても効率よく化学反応を起こすことができた。同様にして、ペリレンとマレイミド誘導体との熱反応により [4+2] 付加環化体が、ピレン、フェナントレン、フルオランテンとの光反応では [2+2] 交差環化体が生成することを見出した。生成物の構造は各種 NMR、質量分析および X 線結晶構造解析から決定した。いずれの反応も、孤立空間の利用によって、

基質に化学修飾を施すことなくその反応性を引き出し、高効率に進行させることに成功した。

第4章では自己組織化錯体の電子的性質に着目し、光誘起電子移動による置換ベンゼンの酸化反応を達成した。電子受容性のかご状錯体内へベンゼン誘導体を包接し、光照射を行うことで、基質からホストへの電子移動とそれに続くラジカル機構による置換反応が進行し、フェノール類が生成することを、NMR、質量分析、ESR 測定から確かめた。この反応により、*t*-ブチルベンゼンからは*p*-置換フェノールを、トリメチルシリルベンゼンからは無置換フェノールを得ることに成功した。

また第5章では、自己組織化錯体の立体構造とともに、その正電荷による静電相互作用に着目し、電気化学反応を利用した動的レドックスシステムの構築と、TTF の特異的酸化反応を達成した。孤立空間内へ中性状態の TTF を包接した後、電気化学的手法によってカチオンラジカル状態へと酸化することで、通常とは異なる反応性が発現すると考え、これを実践した。効果的に TTF を包接可能な筒状錯体を用い、その電気化学応答性をサイクリックボルタンメトリーによって測定することで、内包された TTF の酸化反応は大きく抑制されることを明らかにした。さらに酸化と同時にゲスト分子が錯体外に飛び出し、2段階の酸化反応が一気に進行することを見出した。

最後に、特異なチューブ状錯体を自己組織化構築し、分子認識や反応場への応用を行った。精密設計したパネル状配位子をパラジウムイオンによって筒状に自己組織化させることで、3.5 ナノメートルの単一有限長を有した配位結合性ナノチューブや、異種空孔を連結したチューブ構造を定量的に構築した。これらのチューブ錯体は形状に応じた特異な分子包接が可能であり、ゲスト分子を長さに応じて選別することや、異なる2つの基質の協同的取り込みを達成した。さらに合成したチューブ状空間を利用して、3 ナノメートル長紐状分子の酸化反応を行った。

以上のように本論文では、自己組織化錯体の立体的・電子的性質を利用することで、孤立空間内での選択的分子間反応や特異な酸化反応など、通常では進行することのない新奇反応の開発に成功した。またその設計性の高さを活かすことにより、既存手法では困難な特異的空間の構築が可能であることを示した。このように、反応空間の分子設計を行うことで、既存の反応開発の設計指針では達成できない、有益な物質変換手法や新たな化学反応の開拓が可能となった。今後さらに、精密設計したナノ空間を自己組織化構築することで、新たな化学反応や合成法への応用が期待できる。

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。