

審査の結果の要旨

氏名 小原一朗

本論文では、電子不足トリアジン骨格を有する有機架橋配位子を細孔性錯体に導入することで、電子豊富な分子を特異的に認識した。さらに、分子認識に用いた電荷移動相互作用により生じた吸収を励起することでゲスト分子の選択的異性化反応を達成した。これは、分子認識に用いた相互作用をそのまま反応へと用いた初めての例である。これまでの研究では、細孔性錯体の分子認識は主に物理吸着による分子認識であるために、有機架橋配位子の分子設計は、大きさや形状に着目したものであった。そのような背景のもと、有機架橋配位子の分子設計に弱い相互作用を用いたことで効率よくポリオレフィン分子の認識を達成し、その細孔空間が反応場として活用出来ることが明らかに示された。

第一章では、本論文の概要とその研究背景、そして、本論文の学問的意義が論じられた。

第二章から第四章では、電子不足トリアジン骨格を有する細孔性錯体の構築とゲスト認識能、及び、細孔内での反応が論じられた。第二章では、電子不足細孔性錯体が、芳香環を有するstilbene、butadiene、hexatrieneや、鎖状のポリオレフィンであるgeraniol、farnesol、squaleneを取りこむことが示された。また、取り込みの駆動力としてはトリアジン骨格とのpp相互作用が重要であることが示された。

第三章では、all-*trans* retinal分子が電子不足細孔性錯体内に取りこまれ、その細孔内で異性化反応を示すことが明らかにされた。溶液との交換が早いcyclohexane中では、この異性化反応が触媒的に進行することが示され、溶液との交換の遅いt-BuOHでは結晶中でのみ異性体が観測されたことから異性化が細孔内で進行しているものが示された。

第四章では、stilbeneと電子不足錯体との電子移動遷移(CT遷移)に由来する吸収を励起することで*cis*体から*trans*体へ選択的に異性化することが見出された。細孔内に取りこまれたstilbeneは電子不足トリアジン骨格との相互作用からCT遷移を生じる。このCT遷移を励起すると*cis*体から*trans*体へ選択的異性化反応が進むことが分かった。弱い相互作用を有する有機架橋配位子が細孔性錯

