

論文審査の結果の要旨

氏名 尾本 賢一郎

内孔壁に金属イオンを有するメタロマクロサイクルは、配位結合をゲスト包接の駆動力とした分子認識場・化学反応場を提供する。優れたゲスト選択性・反応活性を示すメタロマクロサイクルを構築するためには、標的ゲストの認識・活性化に適した種類・数の金属イオンを内孔壁に精密配置することが重要である。本研究は、マクロサイクル内孔壁の金属イオンによる非ウェルナー型配位結合をゲスト包接の駆動力とする、新しい分子認識様式の開発することを目的とした。金属-アレーン結合や金属-金属結合を始めとする非ウェルナー型配位結合を利用することにより、従来のメタロマクロサイクルでは実現が難しい特異なゲスト選択性や反応性を示す分子認識場の構築が期待された。

本研究では具体的に、非ウェルナー型配位中心として Ag(I)イオンを内孔壁に有する二核 Ag(I)マクロサイクル[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ (X = Et₂O or H₂O) およびその部分構造を有する単核 Ag(I)ハーフマクロサイクル[AgL2(Et₂O)]SbF₆を合成した。これらのナノ空間の Ag(I)イオンを起点とした Ag- π 相互作用および Ru-Ag 間金属-金属結合を活用することで、ヘテロドナー原子を有さない芳香族分子および有機金属化合物の新しい分子認識様式を提示した。

本論文は全4章から構成されている。第1章では、従来のメタロマクロサイクルを用いた分子認識および金属-アレーン結合・金属-金属結合を始めとする、非ウェルナー型配位結合に関する背景と本研究の目的が記述されている。

第2章では、二核 Ag(I)マクロサイクル[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ (X = Et₂O or H₂O) の合成およびそのナノサイズの内孔における Ag- π 相互作用を駆動力とした芳香族分子の多点認識について述べられている。まず、メタロマクロサイクルの骨格として、四つのアントラセンと二つのフェナントロリンを主骨格とするシクロファン型の有機マクロサイクル **L1** を合成した。さらに、**L1** と AgSbF₆ との錯体形成により二核 Ag(I)マクロサイクル[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ を単結晶として収率 63% で単離した。単結晶 X 線構造解析により、[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ の内孔壁には二つの Ag(I)イオンが約 9 Å の間隔を隔てて配置されていることが明らかとなった。さらに、[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ およびその CF₃SO₃ 塩のナノ空間は、ゲスト分子として *p*-キシレンやアントラセン、[2.2]パラシクロファン、フェロセン誘導体を始めとする種々の芳香族分子を Ag- π 相互作用を介して認識できることを NMR、ESI-TOF mass、および単結晶 X 線構造解析を用いて明らかにした。特に、[Ag₂L1X₂](SbF₆)₂ はアントラセン、[2.2]パラシクロファン、フェロセンに対して高い親和性を示し、それらのゲストとの結合定数 ($K_a = ([\text{Guest} \subset \text{Host}] / ([\text{Guest}][\text{Host}]))$) は $K_a = 10^4 - 10^9 \text{ M}^{-1}$ (in CDCl₃ at 300 K) であることが ¹H NMR を

用いた滴定実験により確認された。ゲスト包接錯体の単結晶 X 線構造解析から、これらのゲスト分子は $[\text{Ag}_2\text{L1X}_2](\text{SbF}_6)_2$ の内孔壁の二つの $\text{Ag}(\text{I})$ イオンと同時に $\text{Ag}-\pi$ 相互作用を形成するのに適した構造をしていることが明らかとなった。さらに電気化学測定により、 $[\text{Ag}_2\text{L1X}_2](\text{SbF}_6)_2$ に包接されたフェロセンは、酸化還元電位がアノードシフト (+70 mV) することが確認された。以上の結果より、 $[\text{Ag}_2\text{L1X}_2](\text{SbF}_6)_2$ が構築する二つの $\text{Ag}(\text{I})$ イオンで配置されたナノ空間が、多点 $\text{Ag}-\pi$ 相互作用を介して芳香族分子を包接可能であること、さらにカチオン性の $\text{Ag}(\text{I})$ イオンによる静電的な効果により包接された芳香族分子の酸化還元特性に対して摂動を与えることが示された。

第 3 章では、単核 $\text{Ag}(\text{I})$ ハーフマクロサイクル $[\text{AgL2}(\text{Et}_2\text{O})]\text{SbF}_6$ による金属-金属結合を駆動力とした有機金属化合物の認識能について記述されている。 CD_2Cl_2 中、 $[\text{AgL2}(\text{Et}_2\text{O})]\text{SbF}_6$ は一分子のルテノセン分子を認識することが $^1\text{H NMR}$ を用いた滴定実験により明らかとなった。生成したホスト-ゲスト錯体の単結晶 X 線構造解析より、ハーフマクロサイクルのナノ空間には一分子のルテノセンが $\text{Ru}-\text{Ag}$ 間の dative 結合を介して捕捉されていることが確認された。 $[\text{AgL2}(\text{Et}_2\text{O})]\text{SbF}_6$ とルテノセンとの結合定数 ($K_a = ([\text{Guest} \subset \text{Host}] / ([\text{Guest}][\text{Host}]))$) は $K_a > 10^4 \text{ M}^{-1}$ (in CD_2Cl_2 at 300 K) であることが $^1\text{H NMR}$ を用いた滴定実験から算出され、有機溶媒中で無置換メタロセンを認識したものとしては最も大きな値であることが確認された。以上の結果は、金属-金属結合がメタロホストによる有機金属化合物の分子認識のための有効な駆動力となることを示す。

第 4 章では本研究の総括と今後の展望が述べられている。

以上のように、本博士論文では、内孔壁に $\text{Ag}(\text{I})$ イオンを有するメタロマクロサイクルおよびハーフマクロサイクルを合成し、 $\text{Ag}(\text{I})$ イオンが有する非ウェルナー型の配位結合特性を活かした配位性ヘテロ原子を有さないゲスト分子の認識法の開発に成功した。本研究はメタロマクロサイクルを用いた新たな分子認識場・反応場構築のための有用な方法論を与えるものであり、今後の超分子化学および錯体化学の発展へ大いに貢献するものである。なお、本論文における各章の研究は、他の複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験・解析および考察を行ったものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

したがって、博士 (理学) の学位を受けるのに十分な資格を有するものと認める。