

論文審査の結果の要旨

氏名：米澤 拓孝

本論文は第5章で構成されており、多孔性分子結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF)のナノチャンネル空間に反応活性点を有する触媒反応場を構築する手法の開発、およびその空間特異的な反応への応用について論じている。

第1章では研究の背景と目的を記した。酵素の高効率・高選択的反応が空間内部に活性中心を有することで実現されていることを示し、人工触媒でもその戦略が有効であることを提案した。人工系では活性部位と反応基質の空間配列制御が達成されていないため、酵素に匹敵する触媒の開発には至っていない現状も示した。申請者は、環状の Pd(II)三核錯体が自己集合した多孔性結晶 Metal-Macrocyclic Framework (MMF)のナノチャンネル空間が位置選択的な分子認識能を利用することで、酵素様の触媒反応場を構築できる可能性について言及しさらに、このチャンネル空間に反応活性部位を導入する手法を確立し反応への応用に展開する、という本研究の目的を示した。

第2章では、MMFの分子認識能を利用した酸触媒の位置選択的な吸着によりMMFの空孔内に反応活性点を安定に導入し、触媒反応場を構築する手法を記述した。さらには、チャンネル内部に反応活性点が存在することを利用して、分子サイズ特異的な反応を実現した。具体的には、酸触媒であるパラトルエンスルホン酸 (*p*-TsOH)をMMFの内部に安定に吸着した固体酸触媒 *p*-TsOH@MMFを調製する手法を開発した。酸触媒で容易に進行するトリチル基の加水分解反応を通して *p*-TsOH@MMFの触媒特性を評価した。触媒の再利用性や不均一系触媒としての利点を確認するとともに、ナノチャンネルサイズに応じた反応の分子サイズ特異性を実現することにも成功した。この手法を用いて様々な触媒分子をMMFのナノ空間に導入すれば、多様な反応にサイズ特異的な反応性を付与するなど、空間の特性に基づいた制御が可能になると期待された。

第3章では、MMFの内部で進行する光誘起オレフィン異性化反応について述べた。MMF骨格中の PdCl₂部位を位置選択的に光活性化することで触媒反応場を構築する手法を確立した。さらに本触媒反応が様々な基質に適用できること

を示し、触媒的なオレフィン異性化反応への展開を示した。具体的には、4-アリルアニソールを MMF に導入した後光照射をすることで内部オレフィンに異性化する現象を見出し、その反応機構の解明を行った。MMF に光照射することで位置選択的に Pd-Cl 結合の解離が進行することを実験と理論計算の双方から示し、MMF の内部に生成する活性な Pd 種に基づいた触媒反応を展開できる可能性を示した。また、同位体を駆使した反応機構解析を行い、反応活性種が Pd-H 種であることを示すとともに、計算により Pd-H 種がオレフィン異性化反応に関わることを支持した。さらに、反応の基質適応範囲や反応性の違いを評価した。この研究を通して位置選択的に活性な Pd 種を構築できるようになり、MMF のナノ空間を触媒反応場として利用する展望が大きく開けた。

第4章では、溶液中の光照射により分子内[2+2]環化反応が進行する反応基質が、MMF のチャンネル内においては、オレフィン異性化反応のみが優先的に起こるといふ空間特異的な触媒反応が起こることに着目し、それらの反応機構について議論した。分子内[2+2]環化反応が完全に阻害される原因として MMF 骨格の光遮蔽効果による阻害、およびチャンネル内分子の動きやすさの影響が考えられた。これらの要因について、アゾベンゼンを用いた光異性化反応や、凍結溶媒や分子結晶など様々な反応媒体中での反応との比較により、特に分子の動きが制限されるナノ空間では、分子内の大きな配座変化が必要な反応が著しく阻害されることを示した。この結果は、ナノ空間の特徴を利用して特定の官能基を選択的に変換する手法として応用できると期待される。

第5章では第2、3、4章の総括と MMF のナノ空間を利用した酵素様の触媒反応場の構築への展望を記している。

以上のように本博士論文では、多孔性分子結晶 MMF のナノチャンネル空間に反応活性点を有する触媒反応場を構築する手法、およびその空間特異的な反応への応用を述べ、触媒反応機構について議論した。本研究成果は、ナノ空間内の化学修飾による反応場構築や空間特異的な反応への展開を示すものであり、理学の発展に大きく寄与するものである。なお、本論文は複数の共同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と認める。