

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 三原 のぞみ

論 文 題 目

Programmable Construction of Porphyrin/Phthalocyanine Face-to-Face Assembly and Its Application to Supramolecular Catalyst

ポルフィリン／フタロシアニン Face-to-Face 型分子組織のプログラム構築と超分子触媒への応用

論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科	教 授
		博士(工学) 田中 健太郎
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教 授
		博士(理学) 唯 美津木
委 員	名古屋大学物質科学国際研究センター	教 授
		理学博士 渡辺 芳人

論文審査の結果の要旨

別紙 1-2

分子組織内で、近接した分子間の相互作用によって生じる電子構造の摂動を制御し、個々の分子からでは成し得ない機能として分子組織機能を創出することは、生体に匹敵する高度な化学システムを構築する上で必須である。そのためには、複数、異種のコンポーネントを数・種類・相対配置を制御して組織化し、高次機能発現に導くための方法論を確立する必要がある。

本博士論文は、分子組織機能の創出のための新たなアプローチの確立を目指すものである。金属ポルフィリンと金属フタロシアニンは広い平面を有する機能性金属錯体である。金属ポルフィリンや金属フタロシアニンは、個々の分子でも安定な酸化還元活性や触媒活性を示すが、申請者は、これらの金属錯体をロタキサン結合により超分子的に **Face-to-Face** 型に連結した二量体を合成し、得られたポルフィリン/フタロシアニン 4 重ロタキサン型ダイマーをプラットフォームとした、異種多核金属錯体の選択的合成および、超分子触媒の創製を行った。

4 重ロタキサン型ダイマーとアニオン性ポルフィリン **TPPS** が安定なイオン性複合体を形成することを見出し、その X 線結晶構造解析から、分子組織内での各金属錯体の会合様式を詳細に解析した。また、分子組織の構築法や、それぞれの金属配位子の反応選択性・レギオ選択的金属錯体形成を詳細に検討し、異種金属多核錯体の選択的合成法を確立した。また、組織化した金属錯体間では、分子間会合による電子的な相互作用の発現が見られ、隣接する金属錯体の種類に応じて、吸収スペクトルや酸化還元電位の変化が見られた。

以上の知見を基に、2 種類の超分子触媒を構築した。一つ目は、4 重ロタキサン型ダイマー内に鉄 2 核錯体を構築し、酸素の電気化学的還元触媒とした。酸素の 4 電子還元反応は、燃料電池のカソード反応として用いられるが、小さな過電圧で、選択的に 4 電子還元反応を触媒する遷移金属触媒の開発が求められている。4 重ロタキサン型ダイマーの酸素架橋 **Fe(III)₂** 核錯体の酸素還元活性を測定したところ、参照化合物である酸素架橋鉄フタロシアニンダイマー、酸素架橋鉄ポルフィリンダイマーに比べ、小さい過電圧で触媒反応が進行した。さらに、4 電子還元反応が高選択的に進行し、副反応である 2 電子還元反応の割合は小さいことがわかった。これらの結果はフレキシブルなロタキサン結合により連結された **Fe** ポルフィリンと **Fe** フタロシアニンが協働的に働いたことによると考えられる。

次いで、4 重ロタキサン型ダイマーの窒素架橋型 **Fe₂** 核錯体を合成し、**CuTPPS** 錯体とのイオン会合体を形成することで、高活性な低級アルカン酸化触媒を構築した。メタンやエタンなどの低級アルカンは、天然ガスの大部分を占めるが、その不活性さのため、化成品原料としての利用が難しい。このため、低級アルカンを酸化し、直接工業的に有用な化合物を得る触媒の開発は、近年のエネルギー問題解決のための喫緊の課題である。本研究では、4 重ロタキサン型ダイマーの窒素架橋型 **Fe₂** 核錯体が、エタンを触媒的に酸化して、エタノール、アセトアルデヒド、酢酸を生成することを見出した。さらに、4 重ロタキサン型ダイマー中の **Fe** フタロシアニンに **CuTPPS** 錯体をスタッキングさせることで、著しく触媒活性が向上することが明らかとなった。これは、**CuTPPS** 錯体による電子供与性によるものと考えられ、直接的な結合を介さない隣接した分子による電子的相互作用を用いることによって触媒反応制御が可能であることを示すことができた。

このように本博士論文では、異種のポルフィリンやフタロシアニンの金属錯体を精密組織化する方法を確立し、超分子触媒に応用し、分子間の電子的相互作用を利用した分子組織機能を発現することに成功した。

以上の理由により、申請者は博士(理学)の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。