

審 査 結 果 の 要 旨

論文提出者氏名 原川 真由子

本論文はタイトルに明示されている通り、結晶中におけるオレフィンのシス・トランス光異性化反応を、X線結晶解析を用いて追跡することにより、その光反応の機構を明らかにしようとしたものである。全体は6章からなり、第1章は導入説明、第2-5章は研究対象とした化合物別にそれぞれの研究成果を述べ、第6章が結論となっている。

第1章では、固相におけるオレフィンのシス・トランス光異性化反応は、一般に進行しにくく、その機構もほとんどわかっていないが、この反応を結晶相で進行させることができれば、X線結晶解析で追跡することによって、反応機構が決定しうることを述べている。シス・トランス異性化反応は、一般に、気相や溶液中など分子の動きに制約がない環境では二重結合が180°回転する機構(One Bond Flip)で進行するのに対して、固相やタンパク質中など分子の動きが制約されている媒体中では、分子の形状変化がなるべく小さくなるように進行するとされており、そのような機構として、Bicycle Pedal と Hula Twist の2つが提案されている。光異性化反応による生成する分子の立体配座は、その反応機構によって異なることが多いので、X線結晶解析によって反応前後の立体構造とその相対的な位置関係を知ることができれば、反応機構を決定しうる。この点に着目した本研究の進め方には高い独創性が認められる。

第2章では、結晶中において光異性化が Hula Twist で進行するとされているアントリルメチレンインダノン類について、結晶相シス・トランス光異性化反応を進行させ、その過程を X 線結晶解析によって追跡した結果が述べられている。解析を行うことができた多くの化合物において、異性化反応は Hula Twist ではなく、One Bond Flip で進行していることが明らかになった。この結果は、一般に固相中では進行しにくいとされているシス・トランス光異性化反応を単結晶中で起こさせ、その反応機構を X 線結晶解析によって決定した貴重な例として高く評価される。

第3章では、アントリルメチレンインダノン類のうち、粉末では光異性化反応が進行したが、結晶中では反応の進行が認められなかった化合物、二量化反応が進行したと推定できる化合物、および光反応が進行しなかった化合物についての結果が述べられている。一連のアントリルメチレンインダノン類ではいずれも、溶液中では化合物によらず光異性化反応が進行し、その光定常状態はシス体に偏っていることも見出されている。これより、固相中での光反応性は、溶液中とは異なり、化合物によって著しく異なることが示された。

第4章では、アントリルメチレンインダノン類の固相光反応性が化合物によって著しく異なる原因を、結晶構造をもとに考察している。異性化反応によって向きが大きく変わるインダノン環のまわりの隙間を評価したが、それによっては反応性の違いは説明できなかった。つづいて、分子が反応することによって結晶中の周囲の分子と接触するかどうかを調べたが、反応分子だけが異性化反応の動きだけをすると仮定した反応モデルでは、固相での光反応の化合物による違いは説明できないことがわかった。通常、結晶相反応の反応性の考察には、本章と同様に、観測された結晶構造をもとに、周囲の分子は固定して、反応分子だけを動かす反応モデルが用いられており、それによってさまざまな反応の反応性が説明されてきた。本章の結果は、これまで広く用いられてきた反応モデルが単純すぎて適用できない場合があることを示した点で、重要な意味をもつ。

第5章では、ジベンゾイルエチレン類の結晶中の光異性化反応について、結晶中で光異性化反応を進行させ、その過程を X 線結晶解析によって追跡した結果が述べられている。この化合物は、固相中で光異性化反応が進行し、その固相反応は、分子のまわりの空間が小さすぎるので、**One Bond Flip** はあり得ず、**Hula Twist** で進行しているのではないかと推測されているものである。いくつかの化合物について検討したところ、母体化合物のトランス体については、光異性化反応がある程度の段階まで単結晶を保ったまま進行することを見出し、X 線結晶解析によって反応生成物の観測に成功している。観測された生成物の構造から、異性化反応は、**Hula Twist** ではなく、**One Bond Flip** か **Bicycle Pedal** のいずれかによって進行していることが示された。いずれも同一の生成物を与えるため、どちらの機構によって進行したかは区別できていないが、有機化合物の結晶中で容易に起こることが知られている **Bicycle Pedal** の可能性が示されたことは注目に値する。この結果とともに特筆に値するのは、この光異性化反応が、単結晶が保たれたまま進行する過程と、単結晶が保たれずに進行する二つの過程から成っていることが明らかにされたことである。第一の過程では、生成したシス体はトランス体の結晶格子中に存在しているのに対して、第二の過程では、光反応によって生成したシス体が相分離し

て、シス体として安定な結晶構造に変化している。第二の過程は、粉末 X 線回折と拡散反射スペクトルによる追跡によって見出されている。その方法は、固相反応解析の規範的な例となろう。

以上のように、本論文は、単結晶中におけるシス・トランス光異性化反応の機構を反応にともなう分子構造の変化を観測することによって詳細に解明し、その結果にもとづいて固相光反応の反応性を理解するための指針を与えたものとして、高く評価できる。

なお、本論文の第 2-6 章の一部は、原田潤氏および小川桂一郎氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって研究を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

よって、本論文は博士（学術）の学位請求論文として合格と認められる。