

審査の結果の要旨

氏名 川道 赴英

一般的に精密に分子が整列した結晶相では、内部の分子の動きは制限されており、溶液中のような大きな構造変化を伴う様々な反応を行うことは困難であった。しかし、結晶中に分子が溶液中と同様に動ける空孔を導入することで、結晶中においても擬溶液的な反応が進行することが知られている。そこで本研究では、高い結晶性と柔軟で流動的な細孔空間を持つネットワーク錯体に着目し、反応の場として用いることを検討した。

第1章では、本研究の背景、目的および概要を論じた。

第2章では、官能基で修飾したトリフェニレン誘導体を用いて錯体を合成することで、トリフェニレンと配位子の間に働く、電荷移動相互作用を利用し、構造を一定に保ったまま、ネットワーク錯体の細孔内に、反応基質となる様々な官能基の導入に成功した。また、ゲスト交換実験により、ヒドロキシ基を持つ錯体は選択的にイソプロピルアルコールを取り込むことがわかった。イソプロピルアルコールはヒドロキシ基と水素結合を形成しており、ネットワーク錯体に導入された官能基が、細孔内のゲスト分子と相互作用できることがわかった。

第3章では、ネットワーク錯体に導入・固定化した官能基を反応基質として、ゲスト分子との間で反応を起こすことを目指した。アミノ基を導入したネットワーク錯体に対し、アルデヒドを反応させることで、イミンの形成を検討したところ、細孔内でアミンがイミンへと変化した。また反応により結晶性は全く損なわれず、生成物のX線構造解析による直接観察に成功した。

第4章では、細孔内に導入されたアミノ基へ、種々の酸無水物およびイソシアナートの溶液を加えることで、アミドおよび尿素誘導体への反応を行った。また様々な基質を検討したところ、ネットワーク錯体の細孔空間中では、これまで結晶中では不可能と思われてきた、溶液中と同様の大きな構造変化を伴う様々な反応を、擬溶液的に行うことができることがわかった。

第5章では、ネットワーク錯体の細孔内にアジド基を導入し、そのアジド基

に対して、アルキンを反応させた。この反応は単結晶相で進行し、反応後の結晶構造から、確かに単結晶相で Huisgen 反応により、トリアゾールを生成していることがわかった。また種々のフェニルアセチレン誘導体を反応させた場合、生成する 2 種類の異性体のうち、1,4-二置換トリアゾールの選択性の向上が見られた。特にフェニルアセチレンの *p* 位に置換基を持つアルキンをを用いた場合、置換基のサイズが大きくなるほど、1,4-付加体選択性が高まり、4-エチニルアニソールを用いた場合では、1,4-二置換トリアゾールが 87% の選択率で得られた。これらは、ネットワーク錯体の細孔空間内における、基質の立体配置が、選択性に大きく影響していることがわかった。

第 6 章では、ネットワーク錯体の結晶相での反応を応用し、放射光施設を利用して、*in situ* で結晶構造解析を行うシステムにより、アミンとアルデヒドの反応における短寿命な中間体であるヘミアミナルの結晶構造を捉えることに成功した。細孔内にアミノ基を持つ錯体に対し、アセトアルデヒドの酢酸エチル溶液を、215 K で 15 分間反応を行ったところ、通常は結晶化困難である、短寿命中間体ヘミアミナルの結晶構造を得ることに成功した。また、測定後の結晶を 270 K に昇温し、30 分間反応させることで、脱水したイミンまでを同様に X 線構造解析することに成功した。

この結果は、ネットワーク錯体の結晶を、その細孔内部に基質を分子レベルで精密に取り込み、溶液ライクに反応を行える、言わば「結晶性の分子フラスコ」とみなすことで、単結晶 X 線構造解析により、反応の進行を直接観察し、反応物（アミン）、中間体（ヘミアミナル）、生成物（イミン）といった反応の各ステップをスナップショット的に捉えることができたことを示した。

第 7 章では、本研究の総括と今後の展望を論じた。

以上、本論文では、ネットワーク錯体の細孔内が液体状態に近い流動的な空間であることを示し、その細孔内で様々な反応を行った。今後はその特殊な空間特性を生かした研究への応用が期待される。本研究の知見を、さらに不安定な化合物の分析や、微量成分の単離等に応用し、化学反応のさらなる展開へつながると期待できる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。