

## 論文審査の結果の要旨

氏名 窪田 亮

自己集合性構造体が有する分子サイズのナノ空間は、分子包接・分離・輸送・変換等の機能を示すことから近年盛んに研究が行われている。これら空間機能の活性や選択性を制御・向上させる一つ的手段として、多種の分子レセプターに囲まれたナノ空間の構築が挙げられる。分子レセプターにおける非共有結合を介したゲスト分子包接を利用することで、位置・配向選択的な異種官能基修飾に伴うナノ空間のサイズ・形状・化学的性質の精密制御が可能となる。本研究では、多種の分子レセプターに囲まれたナノ空間の構築手法として、大環状配位子と金属イオンとの錯体形成により得られる大環状金属錯体の複数の異性体の共結晶化を提案した。実際、一種類の比較的柔軟な大環状配位子 **L** と Pd<sup>II</sup> イオンを各種溶媒下混合することで、細孔壁面上に多種の分子レセプターを有する合計四種類の金属マクロサイクル集積体(Metal-Macrocyclic Framework: **MMF**)の合成を達成した。さらに **MMF** が有する分子レセプターを活用することで、細孔壁面上における位置選択的ゲスト分子配列等の機能開発にも成功した。

本論文は全7章からなり、第1章では、本研究の目的、背景が記述されている。

第2章では、細孔壁面に五種類の鏡像体対分子包接ポケットを有する金属マクロサイクル集積体 **MMF-1** の合成と分子包接ポケットを利用した位置選択的分子吸着について述べられている。大環状配位子 **L** と PdCl<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> との錯体形成をアセトニトリル中にて行ったところ、大環状三核 Pd<sup>II</sup> 錯体の四種類の配座・鏡像異性体からなる **MMF-1** が黄色単結晶として得られた。単結晶 X 線構造解析から、**MMF-1** 結晶内にサイズが 1.4 × 1.9 nm<sup>2</sup> の一次元チャンネル細孔が存在していることが明らかとされた。また、その細孔表面には大環状三核 Pd<sup>II</sup> 錯体のキャビティーおよび錯体間の空隙に由来する五種類の分子包接ポケットが鏡像体対として配列していた。この分子包接ポケットにおける分子認識により、ベンゼンなどの有機小分子が細孔表面において位置選択的に吸着することが明らかとされた。

第3章では、**MMF-1** 細孔表面での分子吸着過程のその場 X 線観察について述べられている。単結晶 X 線装置の低温窒素気流の温度を制御することにより、細孔表面上の分子吸着を制御した。(1*R*)-1-(3-chlorophenyl)ethanol をゲスト分子として含むアセトニトリル溶液に短時間浸漬した **MMF-1** の単結晶 X 線回折により、(*P*)-*Syn-tail* ポケットにおけるアセトニトリルからゲストへの分子交換挙動が原子レベルで観測された。

第4章では、三次元細孔を有する金属マクロサイクル集積体 **MMF-2** の合成および

**MMF-2** 細孔へのシクロヘキサン、1,4-シクロヘキサジエンに対するベンゼンの選択的包接について述べられている。大環状配位子 **L** と 3 当量の  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  との錯体形成を 1:9 (v/v)  $\text{DMSO-CH}_2\text{Cl}_2$  混合溶媒中にて行うことで、*rac*-**MMF-2** が黄色単結晶として得られた。単結晶 X 線回折から、*rac*-**MMF-2** が大環状三核  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体の(*P/M*)-*Syn* 体から構築されるラセミ混晶であることが確認された。また **MMF-2** はベンゼンなどの有機小分子を包接可能であることが単結晶 X 線回折や溶液 NMR 測定から確かめられた。さらに細孔表面に存在するポケットを利用することで、シクロヘキサン、1,4-シクロヘキサジエンに対するベンゼンの選択的包接が達成された。

第 5 章では、**MMF-2** の不斉結晶化およびそのメカニズムについて述べられている。大環状配位子 **L** および  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  を含む結晶化溶液に、D-glucono-1,5-lactone および D-glucurono-6,3-lactone を加えることで不斉結晶化が進行し、それぞれ *P*-**MMF-2**、*M*-**MMF-2** を得ることに成功している。用いたラクトンの構造を比較することで、エステルの $\alpha$ 炭素のキラリティーが結晶のキラリティーに影響していることが示唆された。さらに *rac*-**MMF-2** を種結晶とする結晶成長実験により、キラル誘起が結晶成長段階で進行していることが確かめられている。

第 6 章では、**MMF-3** および **MMF-4** の合成および大環状三核  $\text{Pd}^{\text{II}}$  錯体が示す結晶擬多形のメカニズムについて述べられている。大環状配位子 **L** と 3 当量の  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$  との錯体形成を 1:9 (v/v)  $\text{DMSO-CHCl}_3$  混合溶媒中にて行うことで、**MMF-3** および **MMF-4** が同床多形として得られた。**MMF-3**、**MMF-4** とともに(*P/M*)-*Syn* 体からなるラセミ結晶であることが単結晶 X 線回折により確かめられた。**MMF-3** の結晶構造は **MMF-2** と類似しており、**MMF-2** と同様に三次元細孔を有していることが明らかにされている。また **MMF-4** は(*P/M*)-*Syn* 体がハニカム状に配列したパッキング構造を示し、直径 1.2 nm の一次元チャンネル細孔を有していた。また各種溶媒下における溶液 NMR 測定から、溶液中の異性体比が結晶擬多形の一因であることが示唆された。

第 7 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、細孔表面に多種の分子レセプターを有する多孔性結晶 **MMF** の簡便な合成手法を確立し、レセプターの分子包接能を活かした位置選択的分子吸着等の機能開発に成功した。本研究成果は自己集合性ナノ空間の新たな構築法・修飾法のための有用な方法論を与えるものであり、理学の発展に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。