

論文の内容の要旨

論文題目 Host–Guest Chemistry in Porous Crystals
 (細孔性結晶内でのホスト–ゲスト化学)

氏 名 荒井 達彦

溶液中では多種多様なホスト分子による豊かなホスト–ゲスト化学が展開されている一方、結晶性のホストに目を向けると、主として注目されているのはガスなど比較的小さな分子の吸蔵である。細孔性結晶へのゲスト分子の包接においては通常の有機分子でさえ例が少なく、ホスト–ゲスト化学という観点からは溶液中のホスト分子に後れを取っている。そこで本研究では、溶液中で行われている豊かなホスト–ゲスト化学と遜色ないような、結晶中でのホスト–ゲスト化学を行うことを目指した。溶液中のホスト分子の構造を持った細孔性結晶やキラルな空間を持つ細孔性結晶を新規に合成し、結晶性ホストであるという特長を活かして X 線構造解析にてゲスト分子の包接を観測するとともに、ホスト内のゲストの位置、相互作用の詳細な解析を行い、結晶内反応などへ応用した。

本論文は以下の 7 章で構成されている。

第 1 章では、溶液中ホスト分子と結晶性ホストについての研究背景と本研究の意義について論じた。

第 2 章では溶液中ホスト分子の構造を有する細孔性結晶 **1** を新規に合成し、そのゲスト包接能を調べた。三座配位子 **3** とチオシアン酸コバルトとの 1,2-ジクロロベンゼン/メタノール中の錯形成により、オレンジ色の結晶を収率 60% で得た。この結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、この結晶の構造は溶液中ホストである正八面体型ケージと同じケージの構造がコバルトイオンを共有しながら、無限に三次元的に配列している構造をしていることが分かった(図 1)。また、この結晶中には正八面体型のケージ以外にも切頂八面体がたの巨大な細孔が存在することがわかった。

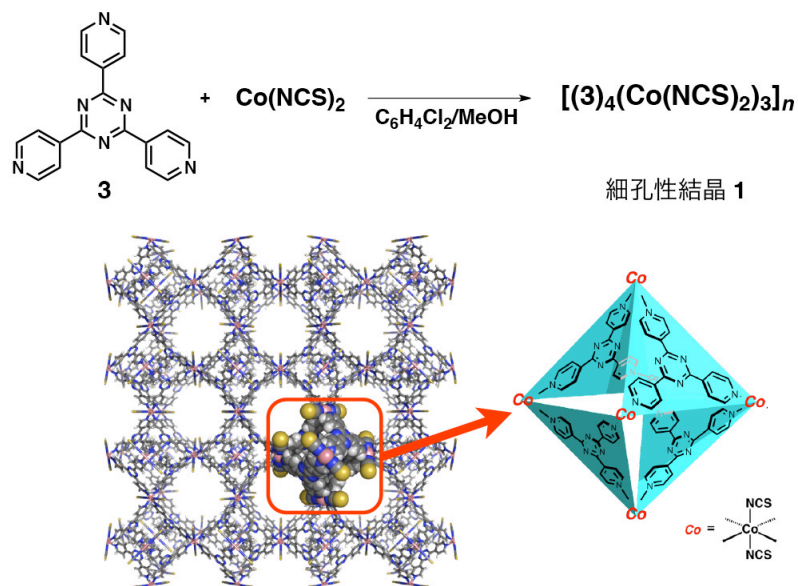


図1 細孔性結晶 **1** の合成と X 線構造

次に細孔性結晶への電子豊富なゲスト分子の包接を行った。テトラシアフルバレン (TTF) のトルエン溶液に結晶を浸すと結晶の色は橙色から配位子 **3** と TTF との電荷移動相互作用に由来する黒色に変わった。この結晶の X 線構造解析を行ったところ一つの正八面体型のケージ内に 4 分子の TTF が包接されていることがわかった(図 2(a))。比較のため、溶液中ケージホスト分子 **2** に TTF の包接を行い、この溶液から溶媒をゆっくり揮発させることで単結晶を得て、X 線構造解析を行った。その結果、結晶の場合と同様に正八面体型のケージ中に 4 分子の TTF が包接されている様子が観測され(図 2(b))、結晶 **1** は溶液中ホスト分子 **2** と同様なゲスト分子包接能があることが示された。

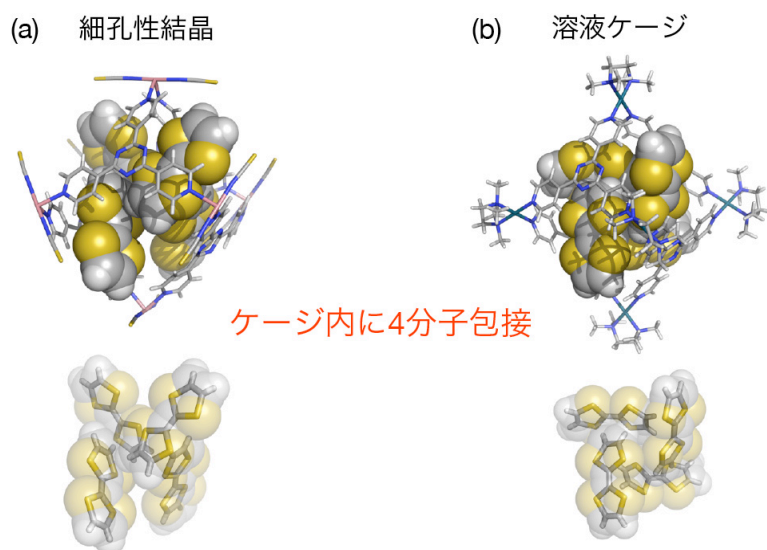


図2 (a)TTF 包接細孔性結晶の X 線構造。(b)TTF 包接溶液ケージの X 線構造。

第3章では、前章でのゲスト分子の結晶内への包接を結晶内での二分子反応へと応用した。細孔性結晶 **1** を 4-ヒドロキシジフェニルアミン(**4**)のトルエン溶液に浸し、**4** を結晶内に包接した。その結晶の X 線構造解析を行ったところ、**4** が正八面体型のケージ内に 4 分子包接されており、加えて包接されている **4** のアミノ基はケージによって覆われている一方、ヒドロキシル基はケージの外側へと張り出していることが明らかとなった(図 3(a))。そのゲスト包接結晶をイソシアン酸エチルのデカン溶液に浸すことで、結晶内反応を行った。その後結晶を分解し、反応生成物を抽出したところ *O*-アシル化体 **6** と *N,O*-ジアシル化体 **7** がそれぞれ 38%と 55%の収率で得られ、通常の溶液中での反応の主生成物である *N*-アシル化体 **5** は得られなかった(図 3(b))。この結晶 **1** 内での化学選択性の理由は、アミノ基がケージに覆われているため、ケージ内に包接された **4** の *N*-アシル化が抑えられたからであると推察される。

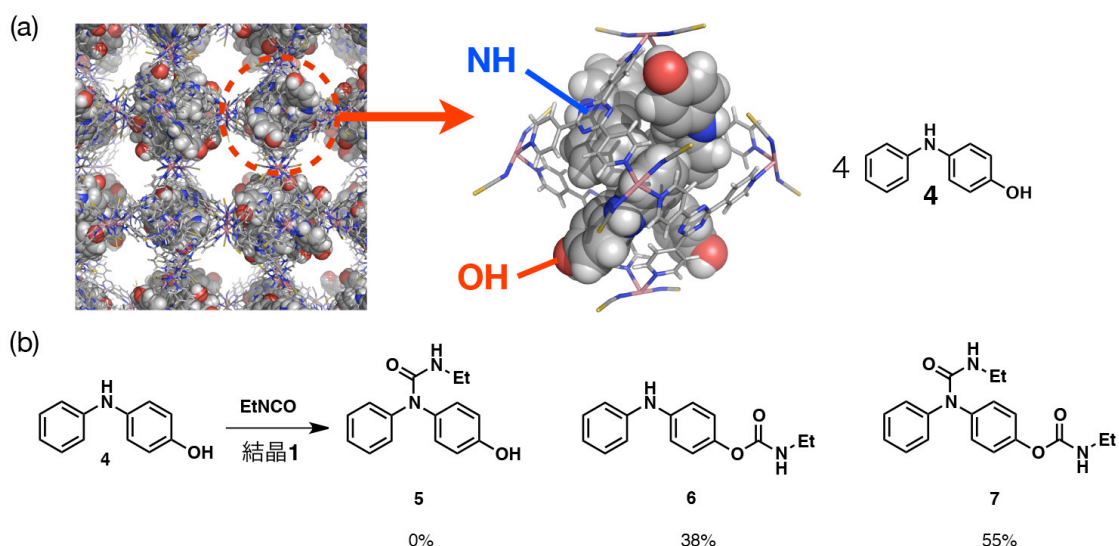


図3 (a)**4**包接細孔性結晶のX線構造。(b)細孔性結晶内二分子アシル化反応。

第4章では、細孔性結晶に存在する正八面体型の細孔以外の直径が 1 nm を超える大きな細孔への比較的大きなゲスト分子であるフラーレン類の包接を試みた。フラーレン C_{60} のトルエン飽和溶液に細孔性結晶を 60 °C で一週間浸すと、結晶の色が橙色から黒色へと変化した。この結晶を分解した後に包接されていた C_{60} を抽出し重量を測定したところ 35 wt%の C_{60} が結晶内に包接されていたことがわかった。さらにフラーレン C_{70} においても同様の手順で包接を行ったところ、34 wt%の C_{70} が包接されていた。次に C_{60} : C_{70} = 1:1 混合物からの結晶への包接を行った。結晶を C_{60} : C_{70} = 1:1 のトルエン溶液に室温で一週間浸し、その後結晶を分解、包接されていたフラーレンを抽出し HPLC にて分析を行った。その結果、包接されていたフラーレンは C_{60} : C_{70} = 21:79 となっており、分子サイズの大きな C_{70} が優先的に包接されることが明らかとなった。

第5章では、細孔性結晶 **1** の微結晶 **8** を合成することで、HPLC カラムの固定相とし

て用い、ホスト-ゲスト相互作用を用いた化合物の分離へと応用した。配位子 **3** の 1,2-ジクロロベンゼン/メタノール溶液とチオシアン酸コバルトのメタノール溶液を素早く混合、攪拌することで微結晶 **8** が収率 60% で得られた。微結晶 **8** へ TTF 及び C_{60} の包接を行ったところ、単結晶と比較してほぼ同じ量の包接が観測された。微結晶 **8** をカラムに詰め、3 種類の化合物の混合物を流したところ、電子豊富な分子の方が長い保持時間を示すという結果を得た。すなわち、微結晶と化合物とのホスト-ゲスト相互作用による化合物の分離に成功した。

第 6 章では、これまでの研究において得られた、細孔性結晶に包接されたゲスト分子はその結晶化なしに X 線構造が得られるという知見をゲストの絶対構造決定に応用した。骨格に絶対構造既知のキラルな部位が導入された細孔性結晶の合成を行い、そこにキラルなゲストを包接し X 線構造解析をすることで相対的にゲスト分子の絶対構造決定を行った。光学活性なジオキソランを有するトリフェニレン誘導体 **9** 存在化において、配位子 **3** とヨウ化亜鉛とのニトロベンゼン/メタノール中での錯形成により、黄色針状結晶 **10** を収率 34% で得た。X 線構造解析により、この結晶は一次元細孔を有しており、**9** は配位子 **3** と交互に積層しながら骨格に組み込まれていることが明らかとなった。

次にキラル部位を導入した結晶へキラル化合物の包接を行った。エナンチオピュアな (-)-メントン(**11**)に **10** を室温で一週間浸した後にその結晶の単結晶 X 線構造解析を行ったところ、**11** が結晶内の細孔に包接されている X 線構造が得られた(図 4)。このゲスト分子の絶対構造は、骨格に組み込まれた絶対構造既知の部分と比較することにより決定することができた。

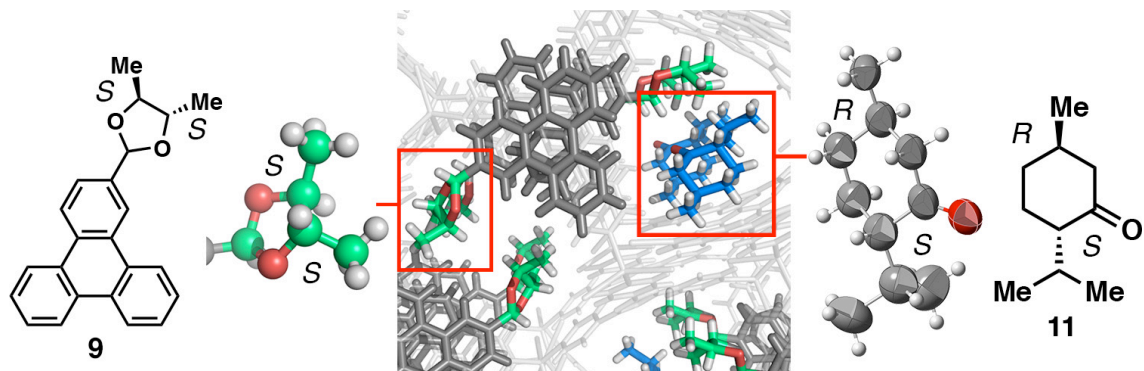


図 4 光学活性なトリフェニレン誘導体 **9** の構造及び **11** を包接した結晶 **10** の X 線構造。

第 7 章では、本論文のまとめと将来展望を論じた。

以上本論文では、細孔性結晶を新規にデザイン、合成することによって溶液中で行われてきたものに匹敵するホスト-ゲスト化学を細孔性結晶内でも行うことに成功した。特に結晶であることを活かし、ゲストを結晶に包接させるだけでゲストの X 線構造を得ることができた。今後、結晶内での特異的、触媒的な反応のみならず新しい X 線構造解析手法としての発展が期待される。