

## 審査の結果の要旨

氏名 池本 晃喜

本論文は以下の5章から構成されており、細孔性結晶内で化学反応をその場X線観測することで、化学反応の各過程を、スナップショットを撮るかのごとく可視化する研究が論じられている。

序論である第1章では、化学反応の各過程を可視化するという観点から、研究背景とその意義が述べられている。透過型電子顕微鏡、走査型電子プローブ顕微鏡、単結晶X線結晶構造解析による方法論が概説され、特に細孔性結晶を用いた化学反応のその場X線観測の有用性と本研究の位置づけが明確に示されている。

第2章では、反応性の高い有機亜鉛試薬を用いたアルデヒドへの付加反応の直接観測について論じられている。条件検討の過程が詳細に述べられており、アルデヒドから亜鉛アルコキシド中間体を経て、加水分解生成物アルコールに至る反応の過程をX線スナップショット観測することに成功している。これによって、本手法が過酷な反応条件における反応の直接観測にも適用できることが示されている。

第3章では、Diels–Alder反応を例に、基質と反応剤が接近した遷移状態様な中間状態からDiels–Alder生成物が得られる反応過程のX線スナップショット観測について述べられている。細孔性結晶内でCT相互作用や多点のC–H $\cdots$ O水素結合が働くことでジエンとジエノフィルの位置と配向が制御され、両者が極めて接近した状態の観測に成功している。実際に、この包接錯体を加熱することで予測された通りの配向で反応が進行することも確認している。さらに、結晶内で観測された反応性の向上、異常なレギオ選択性、顕著な溶媒効果について、基質と反応剤が接近した中間状態のX線構造から合理的に発現機構が推定できることを示している。このことから、X線スナップショット観測によって、選択性の発現機構までも可視化出来ることを明らかにしている。

第4章では、多成分が複雑に関与し、反応機構の推定が特に困難な系の観測

として、Pd活性中心を介した炭素-ハロゲン結合生成反応のX線スナップショット観測を行っている。本反応は、その合成的有用性に加え、Pd(II)/Pd(0)機構とPd(IV)/Pd(II)機構の二つの異なる機構が提唱されている点で近年注目を集めている反応である。実際に、アセトニトリル溶媒中、細孔性結晶内でPd(II)錯体とN-ブロモスクシンイミドとの反応を行うことで、Pd(II)鍵中間体の生成、さらにはPd(II)/Pd(0)機構で還元的脱離が進行する過程を直接観測することにまで成功している。以上の結果から、X線スナップショット観測によって反応機構を直接的に可視化できることを明らかにしている。

第5章では本論文のまとめと将来展望が論じられている。本論文での報告内容は、細孔性結晶を用いたX線スナップショット観測によって、複雑な化学反応の各過程を一つ一つ明瞭に可視化できることを示すものである。本成果は、さらに多くの反応の化学反応過程を解き明かしていくための道標を与えるものであり、得られた知見を溶液化学反応にフィードバックすることで反応開発の分野にも大きな貢献をもたらすことが期待されるものである。

なお、本論文に記載された実験と考察は全て論文提出者が主体となって行ったものであり、その寄与は十分である。

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。