

Title	STUDIES ON POLYMORPHISM AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHOLIC ACID INCLUSION CRYSTALS
Author(s)	中野, 万敬
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2448">https://hdl.handle.net/11094/2448</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	なかの 万敬
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16438 号
学位授与年月日	平成13年5月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	STUDIES ON POLYMORPHISM AND MOLECULAR RECOGNITION IN CHOLIC ACID INCLUSION CRYSTALS (コール酸包接結晶における多形現象と分子認識に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 宮田 幹二
	(副査) 教授 金谷 茂則    教授 福住 俊一    教授 柳田 祥三 教授 横山 正明    教授 高井 義造    教授 梅野 正隆 教授 甲斐 泰

### 論文内容の要旨

本論文は、コール酸包接結晶における多形現象と分子認識を明らかにすることを目的として行われた研究の成果をまとめたもので、緒言、本論6章および総括より構成されている。

緒言では、本研究の意義と目的について述べている。

第1章では、溶媒を選択することにより、さまざまな有機化合物を包接したコール酸結晶が得られることを明らかにしている。

第2章では、コール酸が形成する二重層状構造におけるホスト格子のタイプは、主にゲスト分子の体積により決まることを明らかにしている。ホスト格子のタイプは、ホスト分子側鎖の二つのコンフォメーションと親油層の二つのスタッキング様式との組合せにより、四種に分類されることを見つけている。さらに、ゲスト分子の体積と包接空間の体積との比率に基づいて、ホスト格子のタイプとゲスト分子の体積との相関関係を導き出している。新たな包接化合物を分子設計する際には、このような体積比が有効であることを示している。

第3章では、コール酸のキシレン異性体に対する分子認識を明らかにするとともに、包接空間に占めるゲスト分子の体積比に基づいて、ゲスト取り込みにおける選択性を説明できることを示している。また、X線構造解析により選択性が失われる原因となる固溶体状包接結晶の存在を明らかにしている。

第4章では、脂肪族化合物を包接したコール酸結晶の系統的調査から、ホスト-ゲスト比、および、組み合わせが同じである包接結晶の多形現象を明らかにしている。小さい分子は小さい包接空間に、大きい分子は大きい包接空間に取り込まれるのに対し、これらの間の中程度の大きさのゲスト分子は双方の包接空間に取り込まれる場合があることを見つけている。さらに、後者の多形現象を、包接空間に占めるゲスト分子の体積比から説明することに成功している。

第5章では、コール酸結晶において、同一ゲストによるインターカレーション現象が存在することを見つけている。この際に、可逆的にゲスト分子が吸脱着すること、さらに層が可逆的にスライドすることを明らかにしている。

第6章では、ホスト格子を制御することにより、コール酸をホストとして用いる包接重合が可能であることを示している。得られたポリマーの立体規則性から、分子レベル空間の効果を実証することに成功している。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、その意義について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、分子量400程度の有機中分子による分子集合体の構築方法の確立を目的としている。このためには、分子間相互作用に関する系統的なデータの蓄積を必要とする。そのため本研究では、胆汁酸ステロイドの一つであるコール酸と広範囲の有機ゲストを用いて、その包接能と分子集合様式を詳細に調べている。その結果、分子間相互作用を明らかにするとともに、分子集合体の設計に関する新しい知見を得ている。また、本研究は、我々の提唱する「有機低分子の情報と表現」に関する新しい概念の確立に対しても大きく寄与するものである。本論文の主な成果を次に要約する。

- (1)包接結晶の作成に用いる溶媒の選択について、従来定説がなかった。しかし、コール酸の場合、ブタノールやペンタノールなどのアルコール類を溶媒として用いると、広範囲の有機化合物を包接することを見つけている。この成果をもとに、包接結晶作成に適用できる、溶媒選択の一般的方法を提唱するに至っている。
- (2)X線結晶構造解析により、一置換ベンゼンを包接したコール酸結晶の構造を系統的に検討し、ホスト格子とゲスト分子の容積関係を明らかにしている。ホスト格子の包接空間に占めるゲストの体積比 ( $PC_{cavity}$ ) を求めて、この比が55-70%の範囲にあり、この範囲を超えるとホスト格子のタイプやホスト：ゲスト比が変化することを初めて明らかにしている。この方法を、他の包接化合物にも広げて、同様の値が得られることを示し、 $PC_{cavity}$  が包接化合物を分子設計する際に有効なパラメーターになることを実証している。この成果は、包接化合物の形成条件を決める新しい方法であり、注目に値する。
- (3)コール酸のキシレン異性体に対する分子認識について明らかにするとともに、 $PC_{cavity}$  の値からこの選択性を説明している。*o*-と*m*-、*o*-と*p*-の等量キシレン混合物の場合、それぞれ*m*-、*p*-キシレンが選択的に包接されるが、*m*-と*p*-キシレンの混合物の場合、選択的な包接現象が起こらないことを初めて確認している。このような特異的分子認識は、非常に注目すべき現象である。この成果は、立体構造的立場から分子認識機構を解明するのに大きく貢献するものである。
- (4)脂脂肪酸化合物を包接したコール酸結晶の構造を系統的に明らかにすることにより、ホスト：ゲスト比、および、その組み合わせが同じである包接結晶の多形現象について非常に興味ある新事実を見出している。
- (5)コール酸包接結晶の同一ゲストにおけるインターカレーション現象について詳細な過程を明らかにしている。*n*-プロピルベンゼンを包接したコール酸結晶を加熱すると、二段階でゲストが放出されるが、最初に半数のゲスト分子が放出され、同時に小さな包接空間を有するホスト格子に変化する。さらに、この結晶を*n*-プロピルベンゼンに浸しておく、数日後にはゲスト分子を吸収し、同時にホスト格子も元に戻る。これは、ホスト格子の動的変化を示すもので、非常に注目に値する成果である。
- (6)コール酸をホストとして用い、ビニルおよびジエンモノマーの包接重合に成功している。メタクリロニトリルを包接したコール酸結晶には、ケージ状空間を有する交差構造とチャンネル空間を有する二重層状構造が存在するが、包接重合は前者では起こらず、後者で起こることを明らかにしている。デオキシコール酸などの、他のホスト分子を用いる包接重合との比較検討に基づき、分子レベル空間の効果の存在を明確に指摘している。

以上のように、本論文は、コール酸包接結晶の多形現象と分子認識を系統的に研究し、ゲスト依存性の多形現象やゲストの反応性について多くの新しい知見を得ている。これらの成果は、超分子化学、分子認識化学、有機化学、高分子化学の発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士論文として価値あるものと認める。