

Title	The Studies on the Various Crystalline-State Reactions and Their Molecular Dynamic Behavior by the X-ray Structure Analysis
Author(s)	望月, 衛子
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2626">https://hdl.handle.net/11094/2626</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	望 月 衛 子
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 16605 号
学位授与年月日	平成14年1月25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	The Studies on the Various Crystalline-State Reactions and Their Molecular Dynamic Behavior by the X-ray Structure Analysis (X線構造解析による種々の結晶相反応とその分子動的挙動に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 甲斐 泰
	(副査) 教授 城田 靖彦    教授 宮田 幹二    教授 大島 巧 教授 野島 正朋    教授 小松 満男    教授 平尾 俊一 教授 新原 皓一    教授 田川 精一    教授 町田 憲一

### 論文内容の要旨

本論文は、X線構造解析により、固相で反応する種々の化合物について、その反応場や反応性を制御している結晶相での分子配列の解明について述べており、緒言、本論4章、および総括から構成されている。

緒言では、本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、研究の概略についても合わせて示した。

第1章では、ベンゼン環に直接ジアセチレン主鎖が結合した新規な芳香族ジアセチレン化合物を合成し、4種の結晶を得、その結晶構造解析と $^{60}\text{Co}\gamma$ 線や熱による固相重合を試み、結晶構造と固相反応性との相関を明らかにした。4種の結晶の中でもジアセチレン部位とエチニル部位の2ヶ所の反応部位を有する化合物については、それぞれの部位で反応が進行することを確認し、その結晶相での重合反応機構を考察した。

第2章では、光二量化反応性を有するチミンに長鎖アルキル基による構造修飾を施し、その結晶化を試み、アルキルの長さに依存して結晶性が異なることを明らかにし、その多様性を種々示した。また光反応性にはさまざまな因子が影響していると考えられるが、チミン環とそれに近接するアルキル鎖の末端メチル基との距離が、結晶相での光反応に大きく影響を及ぼしていることを明らかにした。

第3章では、長鎖アルキルチミンのアルキル基の長さや光反応性、および生成物の異性体比との関係について検討した。光二量化反応を行った結果、アルキル基の長さとその反応性や反応生成物との相関を見出し、反応前後の構造から結晶相での光二量化反応機構を考察した。

第4章では、光学活性化合物を用いたクマリンおよびチオクマリンの包接結晶において、エナンチオ選択的光二量化反応が単結晶状態を保ったまま進行することをX線構造解析により証明した。また、これらの包接結晶における反応前後の構造変化の比較から、反応性の相違について明らかにすることが出来た。とくにチオクマリンでは、同一結晶を用いて単結晶-単結晶の光二量化反応を追跡し、反応生成物の構造解析にも成功した。

総括では、反応性に富んだ新たな反応場を設計し活用するためには、これらの構造化学的な視点に立った議論が必要不可欠との視点から、反応性と構造の相関解明のための手法確立の手がかりを見出したこと、結晶相における化学反応や機能付与のための分子設計への貢献について述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、X線構造解析により、固相で反応する種々の化合物について、その反応場や反応性を制御している分子配列を解明し、構造と反応性との相関を明らかにするのが目的である。主な結果を要約すると次のとおりである。

- (1)ベンゼン環に直接ジアセチレン主鎖が結合した新規な芳香族ジアセチレン化合物を合成し、その結晶構造解析と $^{60}\text{Co}$   $\gamma$ 線や熱による固相重合を試み、結晶構造と固相反応性との相関を明らかにしている。
- (2)長鎖アルキルチミンはアルキルの長さに依存して結晶性が異なることが明らかとなり、その多様性を種々示している。それらの結晶構造解析により、チミン環とアルキル基の相互関係が、結晶相での光反応に大きく影響を及ぼしていることを明らかにしている。
- (3)長鎖アルキルチミンの光二量化反応を行った結果、アルキル基の長さとその反応性や反応生成物に一連の相関があることを見出し、反応前後の構造から結晶相での光二量化反応機構を明らかにしている。
- (4)光学活性化合物を用いたクマリンおよびチオクマリンの包接結晶において、エナンチオ選択的光二量化反応が単結晶状態を保ったまま進行することをX線構造解析により証明している。また、同一結晶を用いて単結晶-単結晶の光二量化反応ならびに反応生成物の構造解析にも成功している。

以上のように、本論文において、固相で反応する種々の化合物の反応性と構造の相関解明のための手法確立の手がかりを見出したことは、極めて重要な成果である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。