



Title	Hierarchical Design of Organic Crystals Based on Chiral Hydrogen-Bonded Supramolecular Modules
Author(s)	佐々木, 俊之
Citation	大阪大学, 2014, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34438
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (佐々木 俊之)

論文題名

Hierarchical Design of Organic Crystals Based on Chiral Hydrogen-Bonded Supramolecular Modules
(キラルな水素結合性超分子モジュールに基づく有機結晶の階層的設計)

論文内容の要旨

本博士論文は、分子・超分子・結晶のキラリティーの相関解明と、これに基づく効率的な結晶設計法の確立を目的として行われた研究をまとめたものである。本論文は、緒言、第一章～第六章および総括より構成される。第一章と第二章では、超分子の隠れキラリティーの解析法について述べた。第三章～第六章では、第一章と第二章で確立した手法を用いて、キラルな超分子のキラリティー解析・制御とその集積制御に基づく結晶設計について記述した。

緒言では、本研究の背景および目的、意義について述べた。

第一章では、2回らせんの左右を分子配列に基づいて決定する手法、「超分子傾斜キラリティー(STC)法」について述べた。STC法を適用することで、様々な特徴を持つ分子からなる2回らせんの左右決定に成功した。これにより、STC法が2回らせんの左右決定における一般的手法であることを示した。

第二章では、カルボン酸アンモニウム塩が形成する多次元型水素結合ネットワークの持つ超分子キラリティーについて述べた。水素結合ネットワークのキラリティー評価のため、従来のグラフセット法を対称性の観点から発展させた、アドバンスドグラフセット法を提唱した。これにより、0次元から3次元の水素結合ネットワークに見られるキラリティーの明確化および左右決定に成功した。

第三章では、分子・超分子・結晶のキラリティーという三段階のキラリティーの関係について述べた。カルボン酸アンモニウム塩を用い、結晶構造解析および固体状態での赤外円偏光二色性スペクトル測定を行った。その結果、三段階のキラリティーの相関解明とキラリティー制御を達成した。これにより、結晶構造に基づく超分子キラリティー評価の重要性を示した。

第四章では、2回らせんに基づく三段階三方向の階層的結晶構築について述べた。有機結晶は2回らせんの集合体としてとらえられ、2回らせん間の相互作用の強さ、方向を変えることで結晶設計が可能となる。実際に、ハロゲン結合の利用や2回らせんの表面形状の設計を行い、多様な結晶構造の構築に成功した。これにより、本手法が効率的な結晶設計につながることを示した。

第五章では、水素結合性超分子クラスター中での分子の集合様式について述べた。トリフェニル酢酸と第1級アミンは、非極性環境下で水素結合をコアに持つ超分子クラスターを形成する。興味深いことに、特定のアミンを用いた場合、キラルな超分子クラスターが形成されていた。ここから、超分子クラスターにおけるキラリティー発生に関する新たな知見が得られた。

第六章では、層構造の集合によるキラル極性結晶の構築について述べた。アキラルなベンジルアミン誘導体と直鎖アルキルカルボン酸の有機塩は、アルキル鎖の長さや偶奇性に応じてカラムおよび層構造を形成した。後者は、ハロゲン結合の導入により積層様式が変化し、 $P2_1$ および $P1$ の空間群に属するキラル極性結晶が得られた。これらの結晶は、非線形光学材料への応用という点で非常に有用である。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、本論文の結論とした。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (佐々木 俊之)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教授	福住 俊一
	副 査	教授	菊地 和也
	副 査	教授	金谷 茂則
	副 査	教授	伊東 忍
	副 査	教授	高井 義造
	副 査	教授	渡部 平司
	副 査	教授	兼松 泰男
	副 査	准教授	藤内 謙光

論文審査の結果の要旨

本博士論文は、分子・超分子・結晶のキラリティーの相関解明とこれに基づく効率的な結晶設計法の確立を目的としている。本研究では、結晶中での分子配列に基づいて超分子の隠れキラリティーの明確化と左右の定義を達成している。さらにこれらの成果を活かし、超分子キラリティーの左右の制御とともに、超分子の集積に基づく結晶設計法を提唱している。これは、従来では構築が困難であった高極性結晶やアキラル分子からなるキラル結晶の作製を可能とするもので、効率的な機能性有機固体材料開発へつながる。本論文の主な成果を以下に要約する。

(1) 超分子傾斜キラリティー法を提唱し、100年の歴史を持つ結晶学において左右の区別がなされてこなかった2回らせんへの左右決定に成功している。様々な特徴を持つ分子が形成する2回らせんへの左右決定を通し、本手法が非常に多くの結晶へ適用可能な一般的手法であることを示している。

(2) 従来のグラフセット法を対称性の観点から発展させたアドバンスドグラフセット法を提唱し、水素結合性超分子の持つ隠れキラリティーの明確化と左右の定義に成功している。カルボン酸アンモニウム塩が形成する3種類の水素結合性超分子への左右決定を通し、超分子を解析する上での「面」の重要性を明らかにしている。このような「面」に基づく解析法は、超分子の持つこれまで未知であった隠れたキラリティーや様々な特徴の発見へつながる。

(3) 超分子傾斜キラリティー法を用いた2回らせんへの左右決定を通して、分子・超分子・結晶のキラリティーの相関解明に成功している。結晶中での分子配列に基づいて、分子キラリティーとアキラル分子の構造に応じた超分子キラリティーの左右選択性機構を解明し、アキラル成分によるキラリティー制御を達成している。このように、分子配列に基づく超分子キラリティー評価が、結晶のキラリティー制御につながることを実証している。

(4) 2回らせんに基づいた「三段階三方向の階層的結晶設計法」を提唱し、らせんのピッチ制御、結晶の空間群制御およびキラル結晶化機構の解明に成功している。2回らせんの形成段階では、2種類の異なるピッチ・周期を持つらせんを用い、それらを同期化させることで、単体と異なる特異なピッチを持つらせん構造を構築している。さらに2回らせんの集積の際には、らせん間の相互作用の強さ、方向を変えることで結晶設計を達成している。これにより、「三段階三方向の階層的結晶設計法」が効率的な結晶設計へつながることを実証している。

(5) 様々な水素結合性超分子クラスターを形成させることにより、分子の集合様式に応じたキラリティー発生を見出している。用いるアミンの置換基の種類や組み合わせを変化させることで、八配位錯体類縁体として興味深い超分子クラスターの形成を達成している。さらに、そこに見られるキラリティーを適切に評価することで、超分子クラスターにおけるキラリティー発生に関する新たな知見が得られている。

(6) ハロゲン結合を利用した2次元層状超分子モチーフの集積制御により、キラル極性結晶の構築に成功してい

る。ハロゲン結合は、ハロゲンの種類や組み合わせによって結合の強さを調整可能であり、これを超分子モチーフの集積に利用することで、効率的な結晶設計を達成している。特に、アキラル分子からのキラル結晶化と極性結晶の構築を同時に達成していることから、結晶性材料開発という面で非常に魅力的な成果となっている。

以上のように、本論文は水素結合性超分子に着目し、そのキラリティーおよび超分子間の相互作用に応じた集積様式変化に関する詳細な検討を行っている。これらの成果は、超分子化学、有機材料科学、結晶工学など幅広い分野の発展に寄与するところが多い。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。