



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | X線結晶構造解析法によるオキサカリクサレンの包接作用に関する基礎研究                                                                                                              |
| Author(s)    | 鈴木, 健司                                                                                                                                          |
| Citation     | 大阪大学, 1992, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/37934">https://hdl.handle.net/11094/37934</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>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

【3】

|            |                                                         |
|------------|---------------------------------------------------------|
| 氏 名        | 鈴 木 健 司                                                 |
| 博士の専攻分野の名称 | 博 士 ( 薬 学 )                                             |
| 学位記番号      | 第 1 0 2 3 1 号                                           |
| 学位授与年月日    | 平成 4 年 3 月 25 日                                         |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>薬学研究科 薬品化学専攻                        |
| 学位論文名      | X線結晶構造解析法によるオキサカリクサレンの包接作用に関する<br>基礎研究                  |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教 授 富田 研一<br>(副査)<br>教 授 今西 武 教 授 大森 秀信 教授 北川 勲 |

論 文 内 容 の 要 旨

本研究ではこれまでに構造に関する研究がなされていないオキサカリクサレンの基本的な分子認識能を明らかにする目的で、p-isopropylidihomooxalix [ 4 ] arene, p-tert-butylidihomooxalix [ 4 ] arene および p-tert-butylhexahomotrioxalix [ 3 ] arene の 3 種について、種々の構造異性体をもつ xylene 分子をゲスト分子とする分子複合体の X 線結晶構造解析を行ない、得られた知見よりこれらのオキサカリクサレンの立体構造を明らかにするとともに、ホスト-ゲスト分子間の特異的相互作用についてカリクサレンの場合と比較検討した。またオキサカリクサレン分子の重合度および置換基の相違が包接作用に及ぼす影響についても考察した。

以下本文では p-isopropylidihomooxalix [ 4 ] arene を IOC- 4 , p-tert-butylidihomooxalix [ 4 ] arene を BOC- 4 , p-tert-butylhexahomotrioxalix [ 3 ] arene を BOC- 3 と省略する。

構造解析を行なった結晶は IOC- 4 -o-xylene, IOC- 4 -m-xylene, BOC- 4 -o-xylene, BOC- 4 -m-xylene, BOC- 4 -p-xylene のそれぞれの分子複合体および BOC- 3 分子の 6 種である。BOC- 3 分子にはゲスト分子は包接されていなかった。IOC- 4 , BOC- 4 および BOC- 3 のホスト分子はいずれも中空円錐（コーン）型の立体構造をとっており、分子中の 3 個あるいは 4 個の水酸基は互いに水素結合していたことから、これらホスト分子は安定な立体構造をしていると考えられる。また IOC- 4 の 2 種および BOC- 4 の 3 種の間でホスト分子の各ベンゼン環の間の二面角および重心間の距離を比較した場合、ほぼ同じ値をとっていたことから、両ホスト分子は包接された xylene 分子に関係なく同じ立体構造であった。しかし IOC- 4 , BOC- 4 および BOC- 3 分子の 3 者の立体構造には相違が見られ、この原因はそれぞれの分子の結晶格子中でのパッキングの相違にあると考えられる。

X線結晶構造解析により得られた知見から、オキサカリクサレンーキシレン複合体のホストーゲスト間には $\pi$ -CH<sub>3</sub>相互作用に加えて、通常のカリクサレンには存在しなかったフェニル水酸基およびエーテル基の酸素原子とゲスト分子のメチル基との間で相互作用（O-CH<sub>3</sub>相互作用）が観察されたことから、オキサカリクサレン複合体はカリクサレンの場合とは異なるゲスト分子との相互作用様式および分子認識能を有するものと考えられる。

また BOC-4 分子のように分子内に対称性をもつ分子に比べて、IOC-4 分子のように対称性を持たない分子の方が各ベンゼン環が独立に機能できるため、ゲスト分子の構造異性に対する分子認識能において優れていることを見いだした。

さらにキシレン分子を包接する際、IOC-4 および BOC-4 分子のベンゼン環の側鎖の置換基のかさだかさがオキサカリクサレンとゲスト分子との安定な包接複合体の形成に関与していることが明らかになった。

また X線結晶構造解析により、p-tert-butylhexahomotrioxacalix [3] arene 分子はベンゼン誘導体に対する包接能をもたないこと明らかにし、その理由は BOC-3 分子の各ベンゼン環の傾きが他のオキサカリクサレンに比べて大きく、その結果空孔が浅く、広くなりゲスト分子と相互作用できなかったことにあると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

本研究は、X線結晶構造解析法によって、包接能を有する新規環状化合物、オキサカリクサレンと、キシレンの種々の構造異性体との分子複合体の結晶構造を明らかにし、それらの包接作用ならびに分子認識能について詳細な考察を行った。

以上の結果は、博士（薬学）の学位論文として充分価値あるものと認める。