

Title	Studies on Effects of Fluorosubstitution in Organic Compounds on Intermolecular Interaction
Author(s)	芝上, 基成
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/39605">https://hdl.handle.net/11094/39605</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	芝 上 基 成
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学位記番号	第 1 2 2 7 7 号
学位授与年月日	平成 8 年 3 月 5 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 Effects of Fluorosubstitution in Organic Compounds on Intermolecular Interaction (有機化合物中におけるフッ素置換の分子間相互作用に及ぼす効果に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 宮田 幹二 教授 柳田 祥三 教授 福住 俊一 教授 甲斐 泰 教授 金谷 茂則 教授 横山 正明

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機化合物中における、フッ素置換の分子間相互作用に及ぼす効果を明らかにしたものであり、全五章から構成されている。

第一章では、本研究の背景と目的および意義を述べるとともに、本研究の概要を記述している。

第二章では、液相中での包接現象を用いることにより、フッ素置換の効果を検討している。各種のシクロデキストリンと含フッ素芳香族系化合物との錯形成について、主として分光学的手法を用いて得られた結果を基に、フッ素置換の分子間相互作用に及ぼす立体的な効果について明らかにしている。さらに、フッ素原子と水酸基の間で、分子間水素結合が形成されることを見い出している。

第三章では、固相中での包接現象を用いることにより、フッ素置換の効果を原子レベルで詳細に検討している。ホスト分子として $\alpha$ -シクロデキストリン、およびコール酸を用いている。これらのホスト分子とフッ素化合物との包接化合物のX線結晶構造解析の結果より、フッ素原子の置換位置により、得られる結晶構造が互いに異なることを見い出している。さらに、X線結晶構造解析の結果に分子力場・軌道計算法を適用することで、フッ素置換の定量的な検討を可能にしている。また、コール酸包接化合物が、酵素類似の性質をもつことを明らかにしている。

第四章では、各種のフッ素化合物のX線結晶構造解析を行っている。得られる結晶構造はフッ素原子の置換位置に支配されることを明らかにしている。さらに、3, 5-ジフルオロフェノールの構造解析では、フッ素原子-フッ素原子間相互作用を初めて見出している。

第五章では、本研究で得られた成果の総括を行っている。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

フッ素を含む有機化合物は工業的に広く使われているにもかかわらず、分子間相互作用におけるフッ素原子の役割に

関する、分子・原子レベルでの基礎的知見は非常に少ない。本論文は、これまで経験的に知られていた有機化合物におけるフッ素置換の効果を分子・原子レベルで明らかにするために、X線結晶構造解析等を用いて詳細に検討して得られた研究成果をまとめたもので、主な成果は以下の通りである。

- 1) 芳香族ゲスト分子へのフッ素置換により、シクロデキストリン空間内のゲスト分子の安定性に大きな差異が生じることを見出ししている。この結果は従来信じられてきたフッ素置換の概念、すなわち、フッ素原子と水素原子のわずかなサイズの違いのため、酵素等のホスト分子は、フッ素置換した分子ともとの分子を見分けることは困難であるという概念に対して反証となりうるものである。
- 2) 双極子-双極子相互作用が $\alpha$ -シクロデキストリン空洞内でのゲスト分子の配向を決定するという説はゲストがフッ素原子を含む場合、必ずしも成り立たないことを明らかにしている。
- 3) 固相中特殊な条件下でのみ形成するとされるC-F $\cdots$ H-O型分子間水素結合がO $\cdots$ H-O型結合に優先して形成され、 $\alpha$ -シクロデキストリン空洞内でのゲスト分子の配向を決定しうることを初めて見出ししている。また同タイプの水素結合は液相中でも形成されることを示す実験的証拠を得ている。
- 4) 分子力場・軌道計算法をフッ素化合物をゲストとする包接化合物に適用することで、各種相互作用に及ぼすフッ素置換の効果を定量的に評価する方法を開発している。
- 5) コール酸包接化合物の形成する結晶格子内で、気相中で確立されているゴーシュ効果が現れないこと、さらにこれらの包接化合物がゲストに応じてその集合様式を連続的に変化させる、いわゆる酵素類似機能をもつことを明らかにしている。
- 6) これまでに知られていないフッ素原子-フッ素原子相互作用を見出ししている。

以上のように、本論文は、フッ素原子の特性に基づく新たな分子間相互作用を明らかにし、フッ素置換の立体的・電子的な効果を定量的に評価する手法を開発して、より優れた含フッ素医薬・農薬および材料の設計に重要な指針を与えており、フッ素化学ならびに分子認識化学工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のあるものと認める。