Osaka University Knowledge Archive

Title	STUDIES ON CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES BASED ON AMIDE DERIVATIVES OF BILE ACIDS
Author(s)	菱川, 幸雄
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41406
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【3】

氏　　名	菱川幸雄（ひしかわゆきお）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　14579　号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質・生命工学専攻
学位論文名	STUDIES ON CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES BASED ON AMIDE DERIVATIVES OF BILE ACIDS （胆汁酸アミド誘導体を用いる超分子集合体の構築に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教　授　宮田　幹二 （副査） 教　授　一岡　芳樹　　教　授　梅野　正隆　　教　授　金谷　茂則 教　授　福住　俊一　　教　授　柳田　祥三　　教　授　横山　正明

論文内容の要旨

本論文は，胆汁酸アミド誘導体の包接能とオイルゲル化能，及び結晶状態とゲル状態における分子集合様式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，第1章から第4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，各種胆汁酸と誘導体の分子構造を紹介し，それらの包接能とオイルゲル化能，及び各誘導体の分子集合様式をまとめている。さらに，本研究の概略を示している。

第2章では，胆汁酸の側鎖末端に位置するカルボキシル基のアミド基への置換が，広範囲の有機化合物に対する包接能を導くことを述べている。天然の胆汁酸は，主に親油性の有機化合物をゲストとして包接するが，胆汁酸アミド誘導体はそれらの化合物に加え親水性の脂肪族アルコールも包接することを明らかにしている。また，デオキシコール酸アミドをホストとして用いるとき，結晶内への水分子の添加が，ホストの二次的な包接能を引き出すことを示している。さらに，分子間水素結合の設計とコンビナトリアル的手法の融合が，ホスト化合物の探索に非常に有効な手段であることをリトコール酸アミドの研究により示している。

第3章では，胆汁酸*N*−アルキルアミド誘導体の特異的な包接能及び分子集合様式について述べている。この特異的分子認識を単結晶X線解析の結果に基づき理論的に証明している。

第4章では，胆汁酸誘導体の結晶状態での分子集合に関するデータに基づくオイルゲル化剤の分子設計，及びオイルゲル状態での分子集合について述べている。特に，*N*−イソプロピルコール酸アミドが，包接結晶，ゲストフリー結晶及びオイルゲルの3状態を形成することを明らかにしている。また，胆汁酸・長鎖アルキルアミン塩がオイルゲル化剤として機能することを明らかにしている。さらに，ゲルの電子顕微鏡観察と関連化合物の単結晶X線構造解析から，ゲル状態における胆汁酸誘導体の分子集合様式について重要な知見を得ている。これらの成果は，未だ解明されていないゲル状態と結晶状態での分子集合の関連性を強く支持しているものと思われる。

総括では，本研究によって得られた成果を要約するとともに，その意義について述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究は，分子量400程度の有機中分子の分子集合体の設計方法の確立を目的としている。この設計方法の確立は，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複数の胆汁酸アミド誘導体を用い，それらの包接能及びオイルゲル化能を検討するほか，単結晶X線解析などにより分子配列及び分子間相互作用を詳細に調べている。これらの結果から，分子集合体の設計に関する新しい手法をいくつか解明している。また本研究は，我々の提唱する「有機小分子の情報と表現」に関する新しい概念の確立に対して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) コール酸とデオキシコール酸は，主に親油性の有機化合物を包接する。それに対し，コール酸とデオキシコール酸のカルボキシル基をアミド基へ変換することで，親油性の有機化合物ばかりでなく広範囲の親水性の有機化合物も包接するホストを見いだしている。

(2) デオキシコール酸アミドをホストとして用いるとき，結晶内への水分子の添加が，ホストの二次的な包接能を引き出すことを見いだしている。この成果は，分子性超構造の設計の新しい方法を示しており，注目に値する。

(3) これまでに，リトコール酸系ホストは包接化合物を形成しないと考えられていた。それに対し，分子間水素結合の設計とコンビナトリアル的手法を融合させることで，リトコール酸アミドの包接化合物の形成に成功している。この結果は，コンビナトリアル的手法がホスト化合物の探索に有効であることを示している。

(4) 胆汁酸 N－アルキルアミド誘導体の特異的な分子認識を単結晶X線解析の結果に基づき解明している。特に特異的分子認識は，分子認識化学の抱える大きな課題の１つであり，本研究がそれを対象として進められていることからも価値のあるものと認められる。

(5) 胆汁酸誘導体が，種々の有機溶媒をゲル化させることを見いだしている。現在のところ，オイルゲル化剤の分子設計に明確な方法は確立されていない。それに対し本研究では，結晶状態における胆汁酸の分子配列及び分子間相互作用のデータをもとにオイルゲル化剤の設計に成功している。

以上のように本論文は，胆汁酸アミド誘導体の包接能とオイルゲル化能，及び結晶状態とゲル状態における分子集合様式を系統的に研究し，超分子集合体や包接現象及びオイルゲル化現象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。