

Title	STUDIES ON CONSTRUCTION OF MOLECULAR ASSEMBLIES OF BILE ACIDS WITH DIFFERENT SIDE CHAIN LENGTH
Author(s)	菅原, 道泰
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42064">https://hdl.handle.net/11094/42064</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	菅原道泰
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第15385号
学位授与年月日	平成12年3月24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 MOLECULAR ASSEMBLIES OF BILE ACIDS WITH DIFFERENT SIDE CHAIN LENGTH (側鎖長の異なる胆汁酸を用いる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 高井 義造      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、側鎖長の異なる胆汁酸の包接能および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、本論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、側鎖長の異なる二十種類の胆汁酸の分子構造を紹介し、それらの包接能と分子集合様式をまとめている。骨格上の水酸基の位置と数に加えて、側鎖長の重要性を指摘し、さらに本研究の概略を示している。

第2章では、側鎖を長くした胆汁酸の分子集合様式について詳しく述べている。そのなかで、コール酸の場合、集合様式が維持され包接空間が側鎖長の伸長とともに拡張することを明らかにし、このような系の報告例は今までにないと指摘している。具体的には次のように述べられている。側鎖のメチレン基を二つ伸ばしたビスホモコール酸を用いると、側鎖末端にあるカルボキシル基の向きが短縮の前後で同じになる。そのため、水素結合も分子集合様式も変化せず、包接空間のみが拡張する。例えば、側鎖が2.5Å伸びると、包接空間も2.5Å広がる。ところが、従来の有機ホストでは、分子構造が変わると、水素結合や分子集合様式も変わり、包接空間が拡張するとは限らない。

第3章では、側鎖を短くした胆汁酸の一つ、ノルデオキシコール酸のゲスト依存的な多形について述べている。ノルデオキシコール酸が、ゲスト分子の大きさ・形・極性により十種類以上の分子集合様式を持つことを初めて明らかにしている。この結果は、第2章のビスホモコール酸のそれとは非常に対照的である。ノルデオキシコール酸の場合、水素結合基の向きが変化するため、分子集合様式が大きく変化するのである。

第4章では、側鎖を短くした胆汁酸の分子集合様式について包括的に述べている。骨格上の水酸基の位置・数が異なる4つのノル胆汁酸が、共通の骨組をもつ分子集合体を形成することを明らかにしている。水素結合を比較すると、短縮前の胆汁酸では全ての水酸基が使われるのに対し、短縮後は特定の水酸基のみが使われている。その結果、異なる水素結合で、異なる分子集合体を形成する。この結果は、これまで重要視されていた水素結合の効果に加えて、van der Waals力を考慮した分子設計が新規分子集合体の構築に有効であることを示している。

総括では、本研究によって得られた成果を要約し、その意義について述べている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、分子量400程度の有機中分子の分子集合体の構築方法の確立を目的としている。この方法の確立には、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、側鎖長の異なる二十種類の胆汁酸を用いて、それらの包接能と分子集合様式を詳細に調べている。その結果、分子間相互作用を明らかにするとともに、分子集合体の設計に関する新しい知見を得ている。また、本研究は、我々の提唱する「有機低分子の情報と表現」に関する新しい概念の確立に対しても大きく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) 側鎖長の異なる二十種類の胆汁酸の包接能を包括的にまとめることで、水酸基の位置と数に加えて、胆汁酸の側鎖長が包接能に大きな影響を及ぼすことを見いだしている。
- (2) これまで報告されている多くの有機ホスト分子は、その分子構造が変わると分子集合様式も変わる。それに対し、側鎖のアルキル基を二つ伸ばしたビスホモコール酸の場合、もとのコール酸の分子集合様式を維持しつつ、包接空間のみが拡張することを見いだしている。すなわち、側鎖を2.5Å延ばすと、包接空間も2.5Å広がる。このような例は従来知られていない。従って、この成果は、ナノ空間の制御に対する新しい方法を示しており、注目に値する。
- (3) ノルデオキシコール酸とデオキシコール酸の比較から、メチレン基一つの有無が分子集合様式に大きく変化することを述べている。このように上記のビスホモコール酸と大きく異なる理由を構造化学的に考察し、胆汁酸の側鎖にあるカルボン酸の向きの変化が重要な要因であることを、明らかにしている。このようにビスホモコール酸とノルデオキシコール酸で大きく異なることが見いだされ、その理由が水素結合基の方向の差異にあることが確立された。分子認識化学では、従来より水素結合に基づくホスト分子同士の自己認識の解明が大きな課題の一つである。本研究は、この課題を対象として進められていることを鑑みれば、非常に価値のあるものと認められる。
- (4) 水酸基の位置と数が異なる4つのノル胆汁酸が共通の骨組みをもつ分子集合体を形成することを見出している。これは、集合体の波状の骨組みが親油部での組み合わせに優れているためと考えられる。この結果は、従来分子設計で重要視されていた水素結合に加えて、van der Waals力が分子集合体の構築に大きく寄与することを示している。このように本研究は、側鎖長の伸縮に基づいて、新規な分子集合体の設計に成功している。

以上のように本論文は、側鎖長の異なる胆汁酸の包接能と分子集合様式を系統的に研究し、分子集合体の構築や包接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。