



Title	Formation of Solid Solutions Based on Robust Organic Layer Structures of 1-Naphthylmethyllummonium Salts
Author(s)	井上, 勝成
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46821
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	井 上 勝 成
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 20264 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 18 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	Formation of Solid Solutions Based on Robust Organic Layer Structures of 1-Naphthylmethylammonium Salts (1-ナフチルメチルアミン塩の形成する硬い有機層状構造に基づく固溶体生成)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 宮 田 幹 二 (副査) 教 授 金 谷 茂 則 教 授 福 住 俊 一 教 授 菊 地 和 也 教 授 横 山 正 明 教 授 高 井 義 造 教 授 伊 東 一 良

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、弱い分子間相互作用から形成された 1-ナフチルメチルアミン塩の硬い有機層状構造と、その層状構造を用いた新規有機固溶体の生成に関する研究である。緒言、第一章～第四章および総括より構成されている。

緒言では、本研究の背景と目的について述べた。

第一章では、1-ナフチルメチルアミンとカルボン酸の塩の系統的な調査から得られた結晶構造について、詳細に示した。これらの結果から、まず直鎖脂肪酸との塩において、層間距離が調整可能な新規有機層状構造を明らかとした。次に、カルボン酸塩によくみられるカラム構造と層状構造との違いを、カルボン酸の立体的な大きさと、それぞれの水素結合ネットワークを比較することによって説明し、立体因子と水素結合ネットワークの変化との相関関係を明らかにした。

第二章では、デオキシコール酸 (DCA) の包接重合と 1-ナフチルメチルアミンのトポケミカル重合について比較を行った。まず DCA の硬い構造モチーフについて示し、得られた結晶構造からモチーフの形成する包接空間内を詳細に分析して、ゲスト分子の配列についてのシミュレーションを行った。これにより disorder によって決定できなかった DCA 内でのモノマー分子の可能な配列を明らかにし、不斉重合のメカニズムについて考察した。次に 1-ナフチルメチルアミン塩の硬い構造モチーフによるモノマー分子の配列と、反応性について示した。最後にそれぞれの系で得られるポリマーの立体選択性について比較を行い、それぞれの系についての問題点を示した。

第三章では、1-ナフチルメチルアミン塩の形成する硬い構造モチーフである有機層状構造を用いた、新規多成分有機固溶体について示した。有機物の固溶体は、無機物に比べて例が少なく、また多成分系についてはあまり報告例がない。しかし本研究によって、多様な分子に対して同様の構造を形成する硬い構造モチーフが、有機物の固溶体を形成するテンプレートとして有効に機能することが明らかとなり、新たな多成分有機固溶体形成の方法論が示された。

第四章では、硬い構造モチーフによって形成された有機固溶体の結晶構造が、分子を用いた算術計算に利用できることを提案した。有機分子の持つ多様性とコンパクト性は、情報技術において非常に有効なツールであるが、情報を分子構造にコード化する手法が無いために、数値を用いた計算への用途は十分には確立されていない。そこで 1-ナフ

チルメチルアミン塩の形成する有機固溶体を用いることにより、有機層状構造の層間距離をインプットとして、また結晶中での分子パッキングをオペレータとして用いる平均化演算のためのアルゴリズムについて例示した。

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

本論文は、有機分子による超分子の設計方法を確立することを大きな目的とし、新規超分子として1-ナフチルメチルアミン塩の硬い有機層状構造を構築し、その層状構造を用いて新規有機固溶体の生成について詳細に検討している。本研究は、我々の提唱する「有機小分子の情報と表現」に関する一般概念の確立に対して、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)1-ナフチルメチルアミンと脂肪酸の塩の結晶構造を系統的に検討し、直鎖脂肪酸との塩の場合、調整可能な層間距離をもつ新規有機層状構造が存在することを明らかにしている。次に、この層状構造と従来よく知られているクラム構造との違いを、脂肪酸の立体的な大きさと水素結合ネットワークに基づいて解釈することに成功している。

(2)デオキシコール酸の包接重合と1-ナフチルメチルアミンのトポケミカル重合について詳細に比較検討している。前者の場合、包接空間の詳細な分析とシミュレーションにより、空間中のモノマー分子の可能な配列を明らかにし、重合反応の立体選択性と不斉誘導のメカニズムを論じている。後者の場合、硬い構造モチーフによるモノマー分子の配列を明らかにし、重合反応の立体選択性を論じている。両者の比較により、生成ポリマーの立体構造の相違点を明確にしている。

(3)1-ナフチルメチルアミン塩の形成する硬い構造モチーフである有機層状構造を用いて、新規多成分有機固溶体を作ることに成功している。有機物の固溶体は、無機物に比べて例が少なく、また多成分系についてはほとんど報告例がないので、これは非常に意義深い成果である。本研究により、多様な分子に対して同様の構造を形成する硬い構造モチーフが、有機物の固溶体を形成するテンプレートとして有効に機能することが明らかとなり、多成分有機固溶体の設計法が提示されている。

(4)硬い構造モチーフによって形成された有機固溶体の結晶構造が、分子を用いた算術計算に利用できることが提案されている。有機層状構造の層間距離をインプットとし、結晶中での分子パッキングをオペレータとして、平均化演算のためのアルゴリズムが初めて提唱されている。

以上のように本論文は、1-ナフチルメチルアミン塩の有機層状構造と新規有機固溶体を系統的に研究し、分子構造と分子集合様式との相関について多くの新しい知見をまとめたもので、超分子化学、分子認識化学、有機化学、高分子化学の発展に寄与するところが大い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。