



Title	Hierarchical Structural Analysis of Supramolecular Isomers of Alkaloids through Three-Axial Chirality
Author(s)	渡部, 毅
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48449
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	わた 渡	べ 部	つよし 毅
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)		
学 位 記 番 号	第 2 1 1 1 7 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 年 3 月 23 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	Hierarchical Structural Analysis of Supramolecular Isomers of Alkaloids through Three-Axial Chirality (三軸キラリティーにもとづくアルカロイド超分子異性体の階層的な構造分析)		
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 高 井 義 造 教 授 伊 東 一 良 教 授 渡 部 平 司 教 授 兼 松 泰 男		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、有機結晶構造予測における課題の一つとして挙げられる超分子異性に対する幾何学的な理解に関する研究をまとめたものであり、緒言、第一章～第五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、水素結合型モチーフを介した中性ゲスト誘起性超分子異性について記述した。本章では、シンコニジンが結晶構造中で水素結合を介したモチーフ構造を形成していることを明らかにした。分子から結晶構造の構成単位となる分子集合体であるモチーフを形成し、そのモチーフが集積することでホストフレームワークおよび結晶構造が構築されるという階層的なシナリオを立て、構造分析を行った。そして、シンコニジンの中性ゲスト誘起性超分子異性について分子構造から超分子キラリティーにもとづき合理的に説明した。

第二章では、シンコニジン、キニジンなどシンコナアルカロイドの 2_1 らせん状集合体のらせん性を定義した。本章では、らせん軸に対する分子の傾きという概念を初めて提案し、これまで議論されていなかった 2_1 らせん状集合体のらせん性を定義した。この定義は、第一章および第三章でのモチーフ構造の方向性、いわゆる超分子キラリティーの普遍的な決定法であることを示した。

第三章では、水素結合型モチーフを介した酸性ゲスト誘起性超分子異性について記述した。本章では、キニジンが形成する水素結合型モチーフ構造が酸性ゲストに依存していることを明らかにし、第一章と同様に、分子からモチーフを形成し、そのモチーフが集積することでホストフレームワークおよび結晶構造が構築されるという階層的なシナリオにもとづいた構造分析を行った。そして、キニジンの酸性ゲスト誘起性超分子異性について分子構造から超分子キラリティーにもとづき合理的に説明した。

第四章では、非水素結合型モチーフを介した中性ゲスト誘起性超分子異性について記述した。本章では、ブルシンが結晶構造中で水素結合を介さないモチーフ構造を形成することを明らかにし、第一章および第三章と同様の階層的なシナリオにもとづいた構造分析を行った。そして、ブルシンの中性ゲスト誘起性超分子異性について分子構造から

超分子キラリティーにもとづき合理的に説明した。

第五章では、ブルシンの 2_1 らせん状集合体のらせん性を定義し、四種類のらせん状集合体を観測したことについて記述した。本章では、第二章で述べたらせん軸に対する分子の傾きという概念に、分子の三軸設定という概念を導入し、ブルシンの 2_1 らせん状集合体のらせん性をより詳細に定義した。この定義は、第四章でのモチーフ構造の方向性、いわゆる超分子キラリティーの決定法であると同時に、あらゆる 2_1 らせん状集合体のらせん性を議論する上で有用であることを示した。

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、有機結晶構造の予測手法確立を目標に、その課題の一つとして挙げられる超分子異性について詳細に検討している。そして、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と評価できる。本論文の主な成果を次に要約する。

(1) シンコニジン包接結晶を調査し、この結晶に存在する中性ゲスト誘起性の超分子異性について検討している。その結果、シンコニジンが水素結合によりモチーフ構造を形成し、モチーフの集積過程で超分子異性体が構築されるという階層的なシナリオを提示するに至っている。さらに、この超分子異性体の生成機構を、超分子キラリティーに基づき合理的に説明している。

(2) シンコニジンやキニジンなどシンコナアルカロイドのモチーフ構造である 2_1 らせん状集合体の超分子キラリティーの表記について、らせん軸に対する分子の傾きという概念を提案し、これまで議論されていなかった 2_1 らせん状集合体の左右を定義することに成功している。この定義は、超分子キラリティーの表記法の基本の一つになり得るものである。

(3) キニジン包接結晶を系統的に調査し、酸性ゲスト誘起性超分子異性について詳細に検討している。その結果、キニジンが形成する水素結合型モチーフ構造が酸性ゲストに依存していることを明らかにし、これらの構造モチーフから超分子異性体が生成する仕組みを超分子キラリティーに基づき階層的に説明している。

(4) ブルシン包接結晶を系統的に調査し、水素結合を介さない中性ゲスト誘起性超分子異性について詳細に検討している。この検討に基づき、非常に弱い分子間相互作用の重要性を指摘し、この作用により生じる超分子異性を幾何学的に理解することに成功している。その理解の過程で、分子およびモチーフ構造の非対称性を表記する三軸設定を提案しているが、これは、超分子キラリティーを合理的に理解する上で非常に有用であり、意義深い成果と評価することができる。

(5) らせん軸に対する分子の傾き、分子に対する三軸設定の二つの概念を融合し、 2_1 らせん状集合体の多様性を説明している。そして、ブルシンの 2_1 らせん状集合体を幾何学的に予測し、その存在を実証している。さらに、この概念があらゆる 2_1 らせん状集合体のらせん性を議論する上で有用であることが示唆されている。

以上のように、本論文はアルカロイド包接結晶における超分子異性について系統的に研究し、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、結晶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あるものと認める。