



|              |                                                                                                                                                                    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Crystalline-State Supramolecular Chirality<br>Derived from Asymmetric Arrangements of Achiral<br>Molecules                                                         |
| Author(s)    | 田中, 彰                                                                                                                                                              |
| Citation     | 大阪大学, 2007, 博士論文                                                                                                                                                   |
| Version Type |                                                                                                                                                                    |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/48554">https://hdl.handle.net/11094/48554</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<br>ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利<br>用をご希望の場合は、<a<br>href="https://www.library.osaka-<br>u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文につい<br>て</a>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           | たなか あきら<br>田 中 彰                                                                                                                         |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 1 1 1 6 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<br>工学研究科物質・生命工学専攻                                                                                                       |
| 学 位 論 文 名     | Crystalline-State Supramolecular Chirality Derived from Asymmetric Arrangements of Achiral Molecules<br>(アキラル分子の不斉配列によって生じる結晶相超分子キラリティー) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 宮 田 幹 二<br><br>(副査)<br>教 授 金 谷 茂 則    教 授 福 住 俊 一    教 授 菊 地 和 也<br>教 授 高 井 義 造    教 授 伊 東 一 良    教 授 渡 部 平 司<br>教 授 兼 松 泰 男 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、アキラルな分子が結晶中で不斉な配列をとることにより生じる超分子キラリティーに関する研究である。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、ジアセチレン部位を含むカルボン酸と 1-ナフチルメチルアミンとの有機塩の固相重合を行なった。また、これら有機塩の重合前の結晶構造を明らかにし、それらと重合性との相関を明らかにした。1-ナフチルメチルアミン塩に特徴的な層構造がジアセチレンの固相重合に適していることを結論とした。本研究において結晶中の超分子キラリティーを調べる背景となった研究である。

第二章では、アキラルな 4-メチルベンジルアミンと直鎖脂肪酸の塩からキラルな層構造が形成されることを示し、その超分子キラリティーを理解するための階層的手法を提案した。

第三章では、一連のアキラルな直鎖脂肪酸 4-メチルベンジルアミン塩が形成する層構造においてキラリティーと結晶多形が生じる機構を結晶構造の階層に沿って解釈した。その結果、分子の平行配列によりキラルな単一層が形成されることを見出し、その単一層の積み重なり方によって結晶中のキラリティーと多形構造が決定されることも明らかにした。またこの単一層内の分子の周期、層間での疎水部同士の接触、脂肪酸炭素数の偶奇性の観点からも結晶キラリティーと多形構造を評価した。

第四章では、1-ナフチルメチルアミンとカルボン酸からなる二成分結晶のキラリティーについて論じた。これらの分子は結晶中で  $2_1$  対称を持つ一次元のらせん集合体を形成する。初めにこの  $2_1$  らせん集合体のキラリティーを定義した。また同一のキラリティーを持つ  $2_1$  らせん集合体のみで結晶化するかどうかを、隣り合う集合体間で接するアミンとカルボン酸の置換基の位置関係から結論付けた。

第五章では、キラルな天然分子であるコール酸をホストとする包接結晶内でベンゼンが形成する  $2_1$  らせん集合体のキラリティーについて論じた。ベンゼン分子は第一～四章で用いた化合物よりもさらに対称性の高い分子であるが、このような分子でも結晶中で  $2_1$  対称軸に対して傾きを持って配列することでその集合体中にキラリティーが生じる

ことを示した。また同一ホスト分子を用いた他のベンゼン誘導体や異なるホスト分子を用いたベンゼンが形成する  $2_1$  らせん集合体においても、傾きからキラリティーが生じることを示した。

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、アキラルな分子が結晶中で超分子キラリティーを生じる機構を理解することを大きな目的とし、単純な脂肪酸やアミン及びベンゼン分子を用いた一次元または二次元の分子集合体の形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「二分子の配置によって生じる不斉配列」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) ジアセチレン部位を含むカルボン酸と 1-ナフチルメチルアミンとの有機塩の固相重合を行なっている。また、これら有機塩の重合前の結晶構造を明らかにし、それらと重合性との相関を明らかにしている。1-ナフチルメチルアミン塩に特徴的な層構造がジアセチレンの固相重合に適していることを実証し、さらに結晶中の超分子キラリティーとポリマー結晶のキラリティーの相関に言及している。

(2) 一連のアキラルな直鎖脂肪酸 4-メチルベンジルアミン塩からキラルな層構造が形成されることを実証し、その超分子キラリティーを理解するための階層的な手法を提案している。また単一層内の分子の周期、層間での疎水部同士の接触、脂肪酸炭素数の偶奇性の観点からも結晶キラリティーと多形構造を評価している。有機分子から不斉な結晶が形成される機構を、分子集合の階層に従って理解することに初めて成功している。

(3) 1-ナフチルメチルアミンとカルボン酸からなる二成分結晶のキラリティーについて、これらの分子が形成する  $2_1$  らせん集合体のバンドル様式を論じている。さらに、キラル及びラセミ結晶の形成をカルボン酸のメチル基一つの差に基づいて説明している。このように分子構造から分子集合様式を詳細に議論できた例は有機結晶の分野でも数少なく、貴重な集合系であるといえる。

(4) キラルな天然分子であるコール酸をホストとする包接結晶内で、ベンゼンが形成する  $2_1$  らせん集合体のキラリティーについて論じている。対称性の高いベンゼン分子でも、結晶中で  $2_1$  対称軸に対して傾きを持って配列することでその集合体中にキラリティーが生じることを初めて明らかにしている。さらに、この「傾きによるキラリティー」の概念が、他のベンゼンを含む系に対しても適応可能であることを明確にしている。

以上のように本論文は、単純でアキラルな有機分子から形成される結晶中の不斉配列を系統的に研究し、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、結晶工学の発展に寄与するところが多い。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。