The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Topology of Solid-State Hydrogen Bond Networks Composed of Organic Ammonium Salts
Author(s)	弓削, 哲治
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48605
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

【９】

氏　　名	弓　削　哲　治（ゆげ　てつ　はる）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９７８　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学　位　論　文　名	Topology of Solid-State Hydrogen Bond Networks Composed of Organic Ammonium Salts （有機アンモニウム塩の固相水素結合ネットワークのトポロジー）
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、水素結合ネットワークにおいて見られるトポロジーを、様々な有機アンモニウム塩を用いて階層的に解釈し、アニオン種とトポロジーの多様性の関係の解明を目的として行われた研究の成果を述べたものである。緒言、第一章～第四章および総括より構成される。

緒言では、本研究の背景、目的および意義について述べた。

第一章では、カルボン酸アミン塩において形成される擬キューブ型水素結合ネットワークのトポロジーを、カルボキシル基の二つの酸素原子の違いから階層的に成り立ちを分類し、計９種類の異なるトポロジーが理論的に導き出されることを明らかにした。また、実際にトリフェニル酢酸アミン塩において、アミンを変えることにより、その超分子構造体において見られるキューブ型水素結合ネットワークのトポロジーが様々に変調することを示した。さらに、これまで用いられてきたアニオン種と、トポロジーの関係についても示した。

第二章では、水素結合ネットワークのトポロジーの展開を目指した。まず、ゲスト包接による擬多形を構築することにより、アミンのみに依存しないトポロジーの変調方法について示した。ゲストが包接された場合、トポロジー又は結晶中の分子配列の対称性が従来のものより高くなることを見いだした。さらに、異なる二種類のアミンをトリフェニル酢酸と塩形成することにより、三成分からなるキューブ型水素結合ネットワークが構築されることを示した。このような混晶の作成により、トポロジーはさらに分類され、計 27 種類のトポロジーが理論的に構築されることを明らかにした。

第三章では、さらなる系の拡張として、ホスホン酸を用いた場合のトポロジーについて考察した。ホスホン酸アミン塩は同様の［4＋4］型のクラスターを構築するが、さらに４本の水素結合を交えた新規な 10 面体状のネットワークを形成した。また、ホスホン酸アニオンは、様々な水素結合様式をとり、その置換基によってトポロジーの異なる 10 面体を構築することを示した。これらの結果は、多様なクラスター構造の構築への布石となった。

第四章では、カルボン酸アミン塩が統計的に最も多く構築するラダー型水素結合ネットワーク、特に 2_1 らせん軸を有したネットワークに見られるトポロジーについて考察した。その結果、トポロジーの異なる６種類の異性体が存

在することを見いだした。このトポロジーは、カルボン酸の酸素原子の違いからアミン分子のキラリティーが誘起されることによって生じており、水素結合の傾きから、左巻き・右巻きのらせんを形成することを見いだした。この違いを元に、らせん集合体を５種類に分類した。また、種々のリンカーを持つジカルボン酸でらせんを連結することによって、らせん集合体の配列制御を行なった。

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、水素結合ネットワークにおいて見られるトポロジーを、様々な有機アンモニウム塩を用いて階層的に解釈し、アニオン種とトポロジーの多様性の関係について詳細に検討している。本研究は、我々の提唱する「分子情報の階層的解釈」に関する一般概念の確立に対して、新たな切り口を与えるものであるとともに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。

⑴カルボン酸アミン塩において形成される擬キューブ型水素結合ネットワークのトポロジーを、カルボキシル基の二つの酸素原子の違いから階層的に分類し、計９種類の異なるトポロジーが理論的に導き出されることを明らかにしている。また、実際のトリフェニル酢酸アミン塩では、アミンを変えることにより、その超分子構造体において擬キューブ型水素結合ネットワークのトポロジーが様々に変調することを見いだしている。

⑵ゲストが包接された場合、トポロジーまたは結晶中の分子配列の対称性が従来のものより高くなることを見いだしている。さらに、異なる二種類のアミンをトリフェニル酢酸と塩形成することにより、三成分からなる擬キューブ型水素結合ネットワークが構築されることを示している。このような混晶の形成により、トポロジーはさらに分類され、計 27 種類が理論的に構築されることが初めて提唱されている。

⑶さらなる系の拡張として、ホスホン酸を用いた場合、さらに４本の水素結合を交えた新規な 10 面体状のネットワークを形成することを見いだしている。また、ホスホン酸アニオンを用いることにより、様々な水素結合様式に基づく多様なクラスター構造の構築への戦略が初めて示されている。

⑷カルボン酸アミン塩で統計的に最も多く構築されるラダー型水素結合ネットワークへと理論を展開させ、その中で特に 2_1 らせん軸を有したネットワークに見られるトポロジーについて考察し、トポロジーの異なる６種類の異性体が存在することを明らかにしている。このトポロジーは、カルボン酸の酸素原子の違いからアミン分子のキラリティーが誘起されることによって生じており、水素結合の傾きから、左巻き・右巻きのらせんを形成することを見いだしている。また、種々のリンカーを持つジカルボン酸でらせんを連結することによって、らせん集合体の配列制御を達成している。

以上のように本論文は、単純な有機塩から形成される結晶中の水素結合ネットワークをトポロジーに基づき系統的に研究し、官能基とトポロジーの多様性との相関について多くの新しい知見をまとめたものであり、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。