OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on Molecular Recognition and Dynamic Behaviors in Cholamide Inclusion Crystals
Author(s)	油家, 一晃
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48654
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【11】

氏　　名	油家一晃（あぶらや　かずあき）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学位記番号	第　２１９８０　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	Studies on Molecular Recognition and Dynamic Behaviors in Cholamide Inclusion Crystals （コール酸アミド包接結晶における分子認識と動的挙動に関する研究）
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、ステロイド包接結晶中の弱い相互作用と分子認識を解明することを目的として、多角的な観点からそれらについて考察し、得られた知見をまとめたものである。緒言、第一章～第六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、コール酸包接結晶において、ホストの分子配列がゲストの置換基位置に依存して変わることを示した。1,2,4-三置換ベンゼンがコール酸に特有のパッキングを示したのに対し、1,2,3-三置換ベンゼンはデオキシコール酸によく見られるパッキングを示した。ゲストの大きさや極性がほぼ同じであることから、これらの擬似結晶多形がゲストの形に依存していることが明らかになった。

第二章では、弱い相互作用が包接現象に及ぼす効果を明確にするため、水素結合ドナーを一つ増やしたコール酸アミドと、ソフトな水素結合アクセプターとしての役割が期待できる芳香族化合物との包接結晶について検討を行った。X 線構造解析の結果に基づいて、原子間距離から N-H…π、C-H…０相互作用などの候補を割り出し、さらにホストフレームワークの相違、充填率の結果について述べた。それらの結果から、複雑な化合物においても弱い相互作用が包接現象及び分子配列に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

第三章では、コール酸アミド包接結晶における脂肪族アルコールのキラル認識について述べた。この中で 2,2-ジメチル-3-ヘキサノールのラセミ体を初めて高い選択性で光学分割することに成功した。さらに４点認識モデルに基づき、キラル認識できているものとできていないものについて詳細な考察を行った。

第四章では、芳香族アルコールのキラル認識について述べた。脂肪族アルコールの場合よりも高いエナンチオ選択性を示し、オルト位置換のものとパラ位置換のものとで異なる選択性を示した。それらの違いがメチル基-水素間の認識の精密さに依存していることを結晶中のディスオーダー構造から明らかにした。

第五章では、ゲスト分子の脱離と挿入によって、層間距離が可逆的に変化する系について述べた。コール酸包接結晶においてホスト層とゲスト層が交互に積み重なるサンドイッチ型の結晶構造（ホスト：ゲスト比、１：２）を明らかにし、加熱することによって層構造を維持したまま１：１あるいは２：１の結晶に変化することを示した。またゲ

スト溶液に浸すと元のサンドイッチ型に戻った。このような動的挙動は有機層状結晶では珍しく、有機インターカレーション材料としての応用が期待できることを示した。

第六章では、これまでの知見をもとにインターカレーションによるゲスト分子の光学分割を行った。再結晶法と同等の選択性で光学分割することに成功し、再結晶法より簡便かつ高収率であることから、高効率な光学分割手法としての応用が期待できることを示した。

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、包接結晶中の弱い相互作用と分子認識機構を解明することを大きな目的とし、ステロイド包接結晶を用いて多角的な観点からそれらについて検討している。これらの研究結果に基づき、弱い相互作用が超分子構造へ及ぼす影響やキラル認識機構について新しい概念が提案されている。さらに結晶中でのインターカレーションを行うことによって、結晶の動的挙動の解明やそれを利用した高効率な光学分割も達成している。本研究は、我々の提唱する「有機分子の情報と表現」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、光学分割剤の開発に革新的な知見を与えるものである。本論文の主な成果を次に要約する。

⑴コール酸およびコール酸アミドをホスト分子に用い、種々の芳香族化合物と包接結晶を作製することで、ホスト-ゲスト間に働く弱い相互作用の存在を明らかにしている。原子間距離による検討だけでなく、ホストフレームワークの種類や空孔充填率からも弱い相互作用の存在を明らかにしており、このようなアプローチはこれまでになく独創的なものと考えられる。

⑵コール酸アミド包接結晶を用いることにより、ラセミ体の脂肪族アルコールならびに芳香族アルコールを高い選択性で光学分割することに成功している。また、キラル認識できていない系における、結晶構造の詳細な解析の結果、ゲスト分子が鏡像体間でディスオーダーしていることを明らかにしている。これらの知見に基づき、４点認識モデルに基づいてキラル認識機構を考察し、キラル認識における新しい概念を提唱している。

⑶コール酸包接結晶を用いて、芳香族ゲスト分子のインターカレーションとデインターカレーションによって、層間距離の可逆的な変化を達成している。また、コール酸アミド包接結晶を用いて、インターカレーションによるゲスト分子の光学分割を行い、再結晶法と同等の選択性で光学分割することに成功している。この手法は再結晶法より簡便かつ高収率であることから、高効率な光学分割手法としての応用が期待できる。さらにインターカレーションの過程で層構造が劇的に反転していることも明らかにしており、固相中においてこのような動的挙動は極めて稀な例である。

以上のように、本論文は様々なステロイド包接化合物の結晶構造を明らかにし、van der Waals 力なども含めた弱い分子間相互作用が超分子構造や包接能に及ぼす影響を系統的に検討することによって、これらの分子認識機構について多くの知見をまとめている。さらにこの知見を利用し、高効率な光学分割剤の開発や、結晶における動的挙動の機構解明へと展開している。これらの成果は、超分子化学、有機固体化学、結晶工学、キラル化学、高分子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。