

審査の結果の要旨

氏 名 小 玉 康 一

本論文は、非対称空孔の構築を目指した光学活性第一級アミンとカルボン酸を用いるらせん構造体の創製とその空孔内のプロトン受容基とプロトン供与基による分子包接・キラル識別に関する研究の成果について述べたものであり、全6章より構成されている。

第1章は序論であり、分子間相互作用、超分子構造体による包接、光学活性第一級アミンとカルボン酸との塩の構造と特徴など本研究の背景・着眼点と本研究の目的・意義を述べている。

第2章では、キラル第一級アミノアルコールである *erythro*-2-アミノ-1,2-ジフェニルエタノール (ADPE) とさまざまなアキラルカルボン酸の組み合わせでラセミ 1-フェニルエタノールの包接を試み、包接能とキラル識別能について検討した結果を述べている。その結果、ADPE と安息香酸を過剰量のラセミ 1-フェニルエタノールの存在下で結晶化させる (結晶化法) 方法並びに過剰のラセミ 1-フェニルエタノールを含む溶液にあらかじめ調製した ADPE・安息香酸塩を室温で懸濁させる (懸濁法) 方法によって、1-フェニルエタノールの包接とキラル識別が効率的に起こることを見出している。また、両法によって得られる三成分包接結晶は同一の構造であることも明らかにしている。さらに、この組み合わせを用いて 20 種の 1-アリールアルコールの結晶化法・懸濁法による包接実験を行い、多くの 1-アリールアルコールに対する効率的な包接能・キラル識別能を明らかにすると共に一般に懸濁法が結晶化法よりも優れていることを明らかにしている。これらの結果から、ADPE・安息香酸塩は従来のホスト化合物と比較して高い汎用性を有しているとしている。一方、得られた包接結晶を減圧下で加熱することによってゲスト分子であるアルコールを取り出すことができるばかりでなく残った塩は懸濁法によって再びアルコールの包接に用いることが可能であり、この脱吸着によって非晶-結晶と構造が変化することも見出している。

第3章では、第2章で述べた実験で得られた包接結晶の単結晶 X線構造解析を行った結果を述べている。得られた三成分結晶について、いずれの場合にも同様のカラム状水素結合ネットワークが形成されており、全ての結晶中での ADPE と安息香酸の分子配列は極めて類似していることを見出している。さらに、アルコールのヒドロキシ水素と安息香酸のカルボキシレート酸素間並びに ADPE のヒドロキシ水素とアルコールのヒドロキシ酸素間に水素結合が存在すると共にアルコールとホストの間に 3 種の CH/ π 相互作用が存在することを明らかにし、この二点水素結合によるゲスト分子の固定が高い包接能発現に重要な

役割を果たし、3種のCH/ π 相互作用が高いキラル識別能発現に大きく寄与していることを見出している。

第4章では、光学活性第一級アミン・アキラルカルボン酸塩のホストとしての機能の拡張を目指し、ラセミアルコールに代わってラセミスルホキシドに対する包接能と不斉識別能について検討した結果を述べている。ADPEと4-*tert*-ブチル安息香酸あるいは2-アントラキノンカルボン酸の組み合わせは、結晶化法、懸濁法のいずれによっても多くのスルホキシドを効率良く包接し、それらの不斉識別も可能であることを見出している。また、一般に懸濁法は結晶化法よりもより良好な結果を与えること、結果は用いるアキラルカルボン酸の構造に依存することを明らかにしている。さらに、この三成分結晶の構造解析を行い、第一級アミンとカルボン酸によってカラム状水素結合ネットワークが形成されており、スルホキシド分子はスルフィニル酸素とアミノアルコール1の水酸基との間の水素結合によってカラム内部の空孔に立体選択的に包接されていることを明らかにしている。

第5章では、キラル識別に対する相対的分子長の影響とカラム配列方向の制御について述べている。まず、アキラルカルボン酸の分子長を変化させることによってキラル空間の形や大きさを調製することができることに着目し、安息香酸のパラ位に置換基を導入することによって分子長を伸長したカルボン酸を用いてラセミ *p*-置換-1-フェニルエタノールに対する包接能とキラル識別能を系統的に調べ、優先的に包接されるエナンチオマーの *R* 選択性から *S* 選択性へのスイッチングなど、カルボン酸とアルコールの相対的分子長が不斉識別能に影響を与える一因子であることを見出している。さらに、得られた三成分結晶の網羅的結晶構造解析を行い、結晶中におけるカラム構造の配列方向はカルボン酸とアルコールの相対的分子長によって決定される、即ち、両者が同程度の分子長を有する場合には反平行型になるのに対してそれぞれの分子長に大きな差がある場合には平行型となることを見出している。

第6章は総括であり、本論文で得た知見を纏めると共にキラル／アキラルな第一級アミン／カルボン酸から成る超分子構造体創製・機能開発の今後の展開を述べている。

以上のように、本論文は、キラル／アキラルな第一級アミン／カルボン酸から成る超分子らせん構造体の創製とそれらの機能に関する研究結果について述べたものである。その成果は、有機合成化学、超分子化学、分子不斉科学、結晶工学の進展に寄与するところ大である。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。