

|         |                                       |
|---------|---------------------------------------|
| 氏名      | 福永 武男                                 |
| 授与した学位  | 博士                                    |
| 専攻分野の名称 | 理学                                    |
| 学位授与番号  | 博甲第2903号                              |
| 学位授与の日付 | 平成17年 3月25日                           |
| 学位授与の要件 | 自然科学研究科物質分子科学専攻<br>(学位規則第4条第1項該当)     |
| 学位論文の題目 | タルトロン酸とアミン類との様々な分子間化合物の結晶構造と水素結合様式の研究 |
| 論文審査委員  | 教授 石田 祐之      教授 田中 秀樹      助教授 久保園芳博 |

#### 学位論文内容の要旨

水素結合は結晶構造を支配する因子の一つであり、水素結合様式の予測は結晶設計の観点から興味もたれる。水素結合様式は多種多様にあり容易に予測ができないが、類似した分子構造をもつ一連の系ではよく似た水素結合様式がしばしば観測されるため、水素結合様式のモデル化という観点から広く研究されている。

本研究では、化学および生物学的に興味深いジカルボン酸 - アミン類の結晶構造と水素結合様式を調べた。結晶化が困難なために構造の報告例は少ないがイオン化によって光学活性体になり得るタルトロン酸をジカルボン酸として選択し、ピリジン類および一級アミンとの分子間化合物を合成してX線結晶構造解析を行った。また、タルトロン酸とそのアニオンの分子軌道計算を行い結晶中での分子構造と比較した。

構造解析の結果、タルトロン酸はアミン類と水素結合性の分子間化合物および酸性塩を形成していた。分子間化合物では塩基分子および酸分子の二量体が形成されておりその水素結合様式は報告例のものと共通であった。ピリジン類との結晶中にはカチオン - アニオンが交互に配列する共通の水素結合様式が、一級アミンとの結晶中にはカチオンを囲んで複数のアニオンが配列する共通の水素結合様式がそれぞれ見いだされた。また、酸性塩の中には結晶成長の物理的変化による多形を生じるものが存在し、結晶成長の段階に構造を支配する因子が存在することがわかった。今回のような系では酸 - 塩基間の $pK_a$ の差がプロトン移動を支配すると考えられ、2-ピリドンや4-ヒドロキシピリジンのような互変異性体をもつ化合物を使った系では $pK_a$ の差の値を適切に選ぶことにより選択的に分子間化合物あるいは塩の結晶を調製することが可能になると期待できる。

分子軌道計算の結果、分子内水素結合を可能な限り形成している構造が安定であった。構造解析からの構造と対応する最適化構造とは結合距離および角度がよく一致していた。

## 論文審査結果の要旨

水素結合は共有結合などと比較すると強固な結合ではないが方向性と柔軟性を兼ね備えており、有機分子性結晶中においてその結晶構造を決定する重要な要因となる。したがって、水素結合様式の予測がつけば様々な機能をもつ有機結晶の設計が容易になると考えられる。この考えに基づき、本研究では生体関連物質中の水素結合において重要な役割を担っており、また、結晶工学の分野にも応用可能なカルボン酸とアミン類との系より、最も単純なヒドロキシジカルボン酸であるタルトロン酸と種々のアミンおよびピリジン類からなる化合物を取り上げ、その結晶構造をX線回折法によって求め、この系に特徴的な水素結合様式を調べた。タルトロン酸と塩基との化合物は結晶化が難しく結晶構造の報告例が少ない。本研究では2-ピリドン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、2-クロロベンジルアミン、3-クロロベンジルアミン、及び4-クロロベンジルアミンを含む化合物の結晶化に成功し、その結晶構造を決定した。また、タルトロン酸およびその陰イオンであるタルトロン酸水素イオンとタルトロン酸イオンの分子構造を分子軌道法によって計算し、結晶中に見出された構造と比較した。結晶構造解析の結果、2-ピリドンとは分子間化合物をつくり他の化合物では酸性塩を作ることが分った。2-ピリドンの結晶では他のジカルボン酸との結晶構造の比較より、水素結合様式がジカルボン酸単量体あるいは二量体の対称性で決まることを見出した。また、他のピリジン類との酸性塩結晶中には陽イオン-陰イオンが交互に配列する共通の水素結合様式が、一級アミンとの塩では陽イオンを囲んで複数の陰イオンが配列する水素結合様式を見出した。

以上のように本研究で得られた知見は結晶設計および結晶工学の発展において有用であり、本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本研究は博士の学位に値するものと判断する。