

3C15 多環式面状キラルホスト分子の結晶構造予測に対する

階層的アプローチ

(阪大院工) 渡部 毅・藤内 謙光・宮田 幹二

[緒言]

近年、有機化合物の結晶構造予測についてテストが行われた[1]が、現時点では信頼できる予測手法は確立されていない。有機結晶構造予測が困難な理由の一つに結晶多形の存在があり、同じ化合物でも二つ以上の異なる結晶構造(分子配列)が観測されることがあるため、有機結晶形成における機構解明が求められている[2]。我々は多形現象の一種であるゲスト依存的な多形を研究対象とし、その機構について胆汁酸ステロイド包接結晶などを例に提案してきた[3]。今回、多環式面状キラルホスト分子のゲスト依存的な多形現象を図1に示すようにホスト分子(図1(a)) 構造モチーフ: 2_1 らせん状集合体(図1(b)) ホストフレームワーク(図1(c)) 包接結晶(図1(d)) と階層的にアプローチすることで、分子と結晶構造(包接結晶)との相関を定性的に説明し、有機結晶構造予測への展望について述べる。

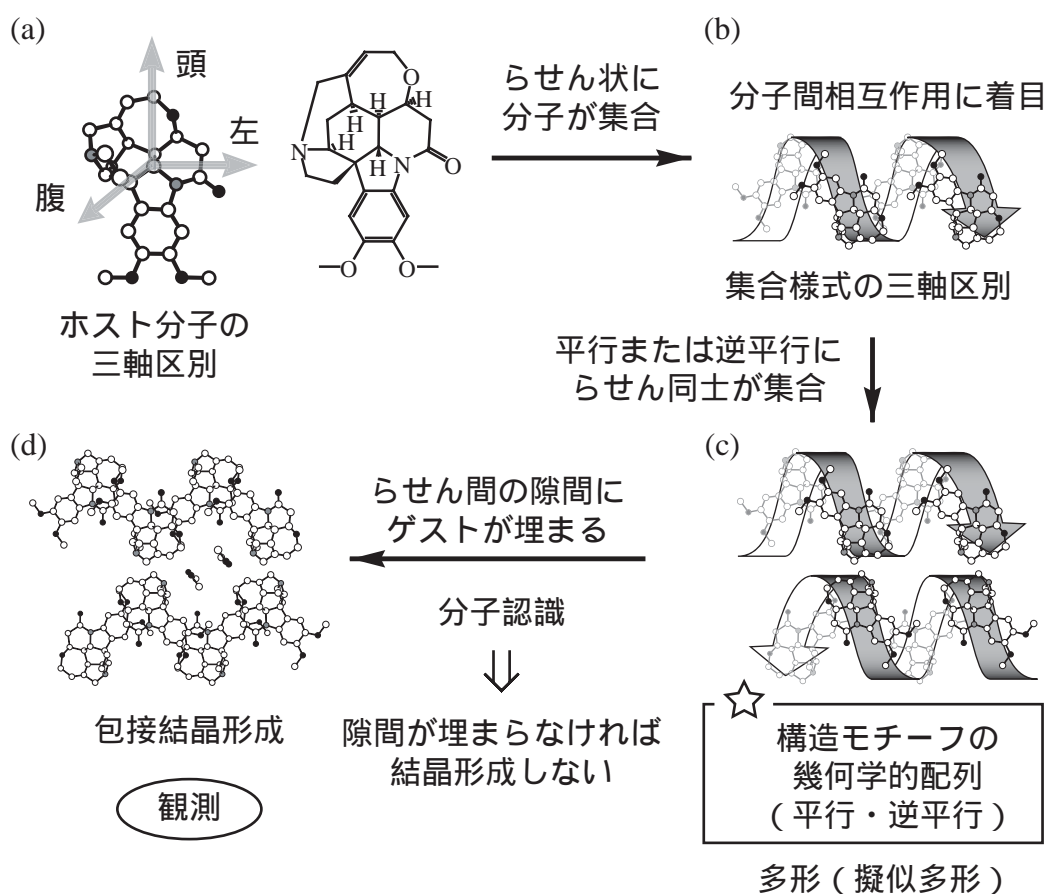


図1. 多環式面状キラルホスト分子の階層構造

- (a) ホスト分子 (b) 構造モチーフ: 2_1 らせん状集合体
(c) ホストフレームワーク (d) 包接結晶

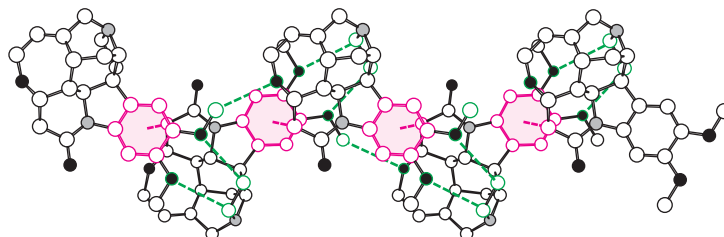
[実験]

多環式面状キラルホスト分子であるコール酸などの胆汁酸ステロイドやブルシンなどのアルカロイドを種々の有機溶媒により再結晶し、得られた結晶について単結晶X線構造解析により構造を決定した。さらに Cambridge Structural Database から結晶構造データを引用した。

[結果と考察]

これまでに我々は、胆汁酸ステロイドやアルカロイド包接結晶を数百種類構造解析してきた。そして、これらの包接結晶形成には図1に示すような階層性がみられた。

そこで我々は、まずホスト分子(図1(a))から構造モチーフ： 2_1 らせん状集合体(図1(b))形成



について検討したところ、その形成は

図2. ブルシンの構造モチーフ： 2_1 らせん状集合体における分子間相互作用(CH/O, CH/ π 相互作用)

CH/O相互作用などの非常に弱い分子間相互作用も詳細に考慮することで分子構造との相関を合理的に説明できる(図2)。次に、構造モチーフからホストフレームワークの構築を検討したところ、分子に三軸の区別があることから構造モチーフに三軸を定義することができ、構造モチーフの平行・逆平行といった幾何学的配列よりホストフレームワークを導き出すことができる(図3)。このときゲスト依存的な多形現象が起こると予想される。そして、構造モチーフが積み重なる際に形成する隙間(包接空間)をゲスト分子が埋めることで、包接結晶が観測されると考えられる。以上のような階層的な解釈(アプローチ)により、ホスト分子から包接結晶構造を定性的に理解でき、超分子シントン[4]よりも高度な有機結晶構造予測が可能になると期待される。

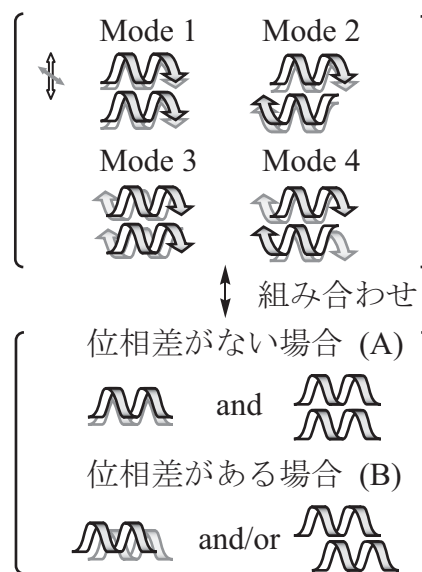


図3. 構造モチーフの幾何学的配列

[参考文献]

[1] (a) J. P. M. Lommerse, *et al.*, *Acta Cryst.*, **B56**, 697-714, 2000.

(b) W. D. S. Motherwell, *et al.*, *Acta Cryst.*, **B58**, 647-661, 2002.

[2] G. R. Desiraju, *Nature Materials*, **1**, 77-79, 2002.

[3](一例を示す)K. Kato, M. Miyata, *et al.*, *J. Inc. Phenom, Macrocyclic Chem.*, **48**, 61-67, 2004.

[4] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 2311-2327, 1995.