

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Design and Mechanistic Elucidation of Vapochromic Crystals of Quinolone and New Quinolone Antibacterial Agents
著者(和文)	佐近彩
Author(English)	Aya Sakon
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10291号, 授与年月日:2016年9月20日, 学位の種別:課程博士, 審査員:植草 秀裕,腰原 伸也,江口 正,安藤 慎治,小松 隆之
Citation(English)	Degree:, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10291号, Conferred date:2016/9/20, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	佐近 彩	
論文審査 審査員		氏名	職名		
	主査	植草 秀裕	准教授	小松 隆之	教授
	審査員	腰原 伸也	教授		
		江口 正	教授		
	安藤 慎治	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Design and Mechanistic Elucidation of Vapochromic Crystals of Quinolone and New Quinolone Antibacterial Agents」と題し、以下の五章より成り立つものである。

第一章「General Introduction」では、本研究の背景として、ベイポクロミズムを蒸気によって物質が可逆な色変化を示す現象と定め、有害蒸気や湿度のセンサーなどといった機能性材料として期待されることを指摘し、研究例が少ないため、論理的な物質設計が困難であることを述べている。最後に、有機結晶におけるベイポクロミズムを構造変化に基づき解明し、さらに高機能なベイポクロミズム結晶を創製するという本研究の目的について述べている。

第二章「Vapochromism by Dehydration / Hydration Processes Investigated by Powder Structure Analysis」では、水和・脱水和によるベイポクロミズムについて議論している。ピペミド酸は無色の三水和物結晶加熱により脱水転移し黄色の無水和物 A 相を経由して橙色の無水和物 B 相に転移するが、A・B 相は水蒸気によって可逆的に無色の三水和物結晶に戻る。放射光測定データによる粉末未知結晶構造解析と  $^{13}\text{C}$ -固体 NMR 測定から、分子は三水和物結晶中では双性イオンであるのに対し、無水和物 A 相、B 相中では非イオン性分子であることを明らかにした。TD-DFT 計算により、着色の原因は非イオン性分子のみに見られる HOMO を使った  $\pi$ - $\pi^*$ 遷移による吸収と明らかにしている。

第三章「Vapochromism Accompanied with Solvation / Desolvation of Basic Solvent Vapors」では、蒸気吸収によるベイポクロミズムについて議論している。塩基性蒸気を結晶に適用して吸収させ、非イオン性分子からプロトンを引き抜く塩形成により、電子状態が変化しベイポクロミズムが発現する結晶設計を行った。その結果、黄色のエンロフロキサシン無水和物結晶にアンモニア蒸気、あるいはモルホリン蒸気を曝露すると無色の結晶に変化し、加熱により可逆的に黄色の無水和物結晶に戻る新規なベイポクロミズムを実現している。結晶構造解析から複合体塩結晶の形成を確認し、エンロフロキサシン分子がアニオンとなることが、結晶が無色化する原因であることを明らかにしている。

第四章「Vapochromism of Organic Cocrystal Induced by Crystalline Solvent Exchange」では、結晶溶媒交換によるベイポクロミズムについて議論している。結晶により大きな分子を吸収させて検出するために、粗な領域を持つ共結晶を設計・作成した。エノキサシン-3,5-ジアミノ安息香酸共結晶は、淡茶色の三水和物結晶が 4 種類のアルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール）蒸気への曝露により黄色に色調変化し、これらは水蒸気曝露により 2.2 水和物結晶に可逆的に戻ることを見出した。結晶構造解析から、暴露後の 4 種類の結晶は全て同形構造で、アルコール分子が水和水分子を置換する溶媒交換転移により、0.5 アルコール 0.5 水和物結晶 (ENO:3,5DABA:alcohol:H<sub>2</sub>O=2:2:1:1) となることを明らかにした。また、TD-DFT 計算より、転移後の結晶構造に生成した ENO 分子と 3,5DABA 分子の会合による CT 相互作用が、結晶の色調変化の原因であることを明らかにしている。

第五章「General Conclusion」では、本論文を総括し、非常に報告例の少ない有機結晶のベイポクロミズムについて、結晶設計により 3 種類、すなわち互変異性、プロトン移動、分子間相互作用の変化による新規なベイポクロミズムの実現に成功したことを述べている。さらに、結晶構造解析、分光分析、理論計算からベイポクロミズムによる構造変化と色変化のメカニズムの関係を説明できることを示し、本論文で述べた論理的な結晶設計法は高機能性有機結晶の創製に重要であると結論している。この成果は理化学上貢献するところが大きい。よって博士（理学）の学位論文として十分な価値があるものと認められる。