

京都大学	博士 (工学)	氏名	藤江 峻也
論文題目	Kinetic and Thermodynamic Effects of Nonbonding Interaction of Small Molecules on Dynamically Helical Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s (ポリキノキサリンの動的らせんに及ぼす低分子化合物との非結合性相互作用の速度論および熱力学的効果)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、低分子化合物との分子間相互作用に基づいたポリキノキサリン(PQX)のらせん反転挙動の解析とその応用について述べたものであり、序論と四章から構成されている。第一章では、キラル側鎖を有する PQX のらせんキラリティ制御における溶媒効果を評価するとともに、PQX と低分子化合物の非結合性分子相互作用について明らかにしている。第二章では、第一章で示した分子間相互作用に基づき、キラル PQX が NMR のキラルシフト試薬として様々なキラル化合物の不斉識別に利用できることを示している。第三章では、低分子化合物との相互作用が PQX のらせん反転速度に及ぼす影響について評価している。第四章では、第三章の検討において明らかになったらせん反転速度の重合度依存性について論じている。以下に学位論文の各章の研究概要を述べる。</p> <p>序論では、らせん高分子について概説するとともに、溶媒に依存してらせんキラリティが反転する動的らせん高分子の性質と利用が概観されており、本研究の位置づけと概要が述べられている。</p> <p>第一章では、(R)-2-オクタノール由来のキラルエーテル側鎖を有するキラル PQX のらせんキラリティ制御における溶媒効果の詳細な検討について述べている。右巻きおよび左巻きを誘起する二種類のアキラル溶媒の比率を変化させて混合し、右巻きと左巻きらせんが等量となる均衡点における溶媒比率を指標とすることで、キラル PQX に対する様々な溶媒のらせん誘起能の定量的評価を行なっている。これにより、アルカンやトルエン、テトラヒドロフランよりもクロロホルムが強く右巻きらせん構造を誘起することが示されている。また、右巻きらせん構造を弱く誘起するシクロヘキサンの 1,1,2-トリクロロエタンを含む特定のハロアルカンやニトリルを少量添加することで、効率的に左巻きらせん構造が誘起されることを明らかにしている。また、これら特定の溶媒が左巻き構造を効果的に誘起する分子機構の解明も行っている。等温滴定カロリメトリー (ITC)、DFT 計算および NMR と振動円二色性スペクトル (VCD) 測定に基づき、1,1,2-トリクロロエタンが分散力や静電相互作用などの非結合性相互作用により、PQX のらせん構造の間隙に形成される分子溝に部分的に包接されることを明らかにしている。</p> <p>第二章では、キラル PQX の NMR のキラルシフト試薬としての利用を述べており、キラル低分子化合物との分子間相互作用に基づいた不斉認識を行っている。測定温度や試料濃度、溶媒を調整することで鏡像異性体シグナルの分離度を制御することが可能であり、エポキシドやアルコールのみならず、ハロアルカンやカルボニル化合物の鏡像異性体を ^1H NMR により識別可能であることを示している。さらに ^1H NMR では分離が困難なアルケンやアルカンにおいても、^{13}C や ^{19}F NMR の測定により鏡像異性体シグナルを分離することが可能であることを明らかにしている。また、高分子と低分子の NMR 緩和時間の違いを利用することで PQX 由来のシグナルを消去できることを示しており、従来のキラルシフト試薬において問題点となっていた、分析対象化合物とのシグナルの重なりを解決する方法を提示している。</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	藤江 峻也
<p>第三章では、PQX のらせん反転速度における溶媒効果の詳細な検討について述べている。CD スペクトルによりキラル PQX のらせん反転速度を測定することで、らせん反転挙動を一次の反応速度式で近似することができ、溶媒によりらせん反転速度が大きく変化することを示している。PQX との相互作用が弱いヘキサンやシクロヘキサン中では迅速にらせん反転が進行するのに対し、PQX との相互作用が強いハロアルカン溶媒中においてはらせん反転速度が大幅に低下することを見出している。また、キラル低分子化合物との分子間相互作用に基づいたアキラル PQX のらせんキラリティ制御においても同様の溶媒依存性が観測され、キラル低分子との相互作用により誘起されたらせんキラリティを長期間保持できる可能性を示している。NMR 測定における化学シフトの変化から、PQX と特定のハロゲン溶媒との間にハロゲン結合が存在しており、らせん反転速度の溶媒依存性に特異的な分子相互作用が関与している可能性を述べている。</p> <p>第四章では、PQX のらせん反転速度の重合度依存性について述べている。キラル低分子化合物との分子間相互作用に基づいたアキラル PQX のらせんキラリティ制御において、らせんキラリティのラセミ化過程における半減期が重合度に比例して増加するのに対し、誘起過程における半減期は重合度が増加するに従いほぼ一定となることが示されている。このらせん反転速度の重合度依存性を解明するために、高分子末端で発生したらせん反転構造がもう一方の末端へと伝播することでらせん反転が進行するモデルを提唱し、その数値シミュレーションを行っている。この解析結果から、右巻きと左巻きのエネルギー差がないラセミ化条件下では、重合度が大きくなるに従ってらせん反転構造伝播の途中で巻き戻りが起こる確率が増大し、見かけのらせん反転速度が低下することが述べられている。</p>			