

京都大学	博士 (工学)	氏名	金尾 英 佑
論文題目	Studies on π -interactions in liquid phase separations (液相分離における π 相互作用に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、芳香族分子が発現する特異的な分子間相互作用 (π 相互作用) の性質解明と、π 相互作用を利用したハロゲン系環境汚染物質・重水素化医薬品の液相分離に関する研究成果をまとめたものであり、序論を含む本編 6 章及び総括からなっている。</p> <p>第 1 章は序論であり、本論文において、π 相互作用を強く発現する新規液相分離場を構築し、種々の溶質の保持挙動を液体クロマトグラフィー (LC) で評価することで、強度や構造依存性などを中心とした π 相互作用の性質を実験的に解明するとともに、開発した分離剤をハロゲン化芳香族化合物や H/D 同位体の分離へと応用したことを述べ、本論文の目的と分離科学における位置付けを明らかにしている。</p> <p>第 2 章では、ナノ炭素材料の一種である C₇₀-fullerene (C70) をシリカモノリス上に固定化した新規分離剤 (C70 column) の開発を行い、これを用いた LC 分析において、多環式芳香族炭化水素 (PAH)、特に球面構造を有するコランニユレン (Crn) に対する強固な π 相互作用に起因する特異的な保持の発現を確認する一方、計算機シミュレーションによって、C70 と Crn 間の特異な π 相互作用が、Crn の持つ双極子が C70 の双極子を誘起することによる誘起双極子相互作用に起因する可能性を明らかにしている。また、C70 column では、ハロゲン原子と芳香環との間に発現する halogen-π (X-π) 相互作用の利用によって臭素化ベンゼン類の分離も可能であることを示している。</p> <p>第 3 章では、種々の炭素材料を分離基材に固定化した分離剤を用いた LC 分析による X-π 相互作用の実験的評価を行っている。C70 column では、ハロゲン基数の増加にともなって溶質の保持が増大することを明らかにし、ハロゲン基が分離剤の π 電子と X-π 相互作用を発現していることを示している。また、X-π 相互作用の強度は、F < Cl < Br < I の順に増大することも明らかにしている。さらに、臭素化ベンゼンの保持において、臭素置換数が増大するとともに、π-π 相互作用から X-π 相互作用へ変化することを見出し、分析条件の最適化により、C70 column と非極性移動相を用いた順相 LC 分析において、臭素化ベンゼン類の一斉分離が可能であることを示している。</p> <p>第 4 章では、軽水素/重水素同位体 (H/D 同位体) 化合物の LC 分離に寄与する分子間相互作用について詳細に検討している。汎用分離剤を用いる逆相 LC 分析によって、H 体は D 体より高い疎水性を持つことを明らかにし、特に π 共役系を有する分離剤が H/D 同位体化合物に対して優れた分離挙動を示すことを示している。さらに、順相 LC 条件下で、C70 column によるヘキサメチルベンゼン H18/D18 のピークトップ分離を達成し、H/D 同位体分離における CH/CD-π 相互作用の重要性を見出している。</p>			

京都大学

博士 (工学)

氏名

金尾 英 佑

第5章では、LCにおけるH/D同位体化合物の迅速かつ高分離能分析に向けた検討として、極性官能基及び芳香環との分子間相互作用におけるH/D同位体効果を評価している。シラノール基等の極性官能基を有する分離剤を用いた順相LC分析の結果、極性官能基と溶質との間の分子間相互作用における同位体効果を確認し、この同位体効果は、溶質の芳香環が溶質の水素原子のドナーとして働くことで発現するOH/NH- π 相互作用に起因することを見出している。一方、CH/CD- π 相互作用がOH/NH- π 相互作用と逆の同位体効果（幾何学的同位体効果）を発現することを明らかにし、CH/CD- π 相互作用とOH- π 相互作用の同位体効果を相補的に利用したフェナントレンH10/D10の分離に成功している。

第6章では、Crn骨格を有する新規分離剤を開発し、LC分析で種々のPAHに対する保持挙動を評価することで、曲面 π 共役系が発現する π 相互作用の性質について考察し、Crnは凹凸面でPAHに対してそれぞれ異なる形状認識を示すことを明らかにしている。ここで明らかとなった曲面 π 共役系の凹凸面での形状認識の違いや多点的なCH- π 相互作用は、曲面 π 共役系を有する分子を利用した新規有機電子材料の設計の標石となり得ると述べている。

最後は総括であり、本論文のまとめとして、 π 相互作用を主たる保持駆動とするLCを用いることで、溶質の保持挙動から微弱な π 相互作用の強度差やその構造依存性を精確に評価したことを述べるとともに、将来へ向けた課題についても言及している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、芳香族分子が発現する特異的な分子間相互作用 (π 相互作用) の性質解明と、 π 相互作用を利用したハロゲン系環境汚染物質・重水素化医薬品の液相分離に関する研究成果をまとめたものであり、主な内容は次のとおりである。

- 1) 熱・光活性物質を利用して、ナノカーボン材料の一種である C_{70} -fullerene (C_{70}) をシリカ表面に固定化した新規分離剤を開発し、従来の分離剤にはない強力な π 相互作用に基づく多環式芳香族炭化水素の分離に成功した。また、開発した分離剤の保持挙動から、半球面状分子であるコランニュレン (C_{rn}) と C_{70} 間に働く球面-球面間の特異的な π - π 相互作用の存在を明らかにした。
- 2) 種々のカーボン材料を固定化した分離剤を用いて、ハロゲン化ベンゼンの保持挙動を評価することで、芳香環とハロゲン基との間に働く分子間相互作用 (X - π 相互作用) の性質を明らかにし、さらに、 X - π 相互作用を利用することで、環境汚染物質である臭素化ベンゼン異性体の一斉分析を可能にした。
- 3) 種々の分離剤、移動相を用いて、 H/D 同位体分離に寄与する分子間相互作用の詳細について検討し、溶質の水素原子と分離剤の芳香環との間に働く CH/CD - π 相互作用の重要性を明らかにした。
- 4) H/D 同位体の迅速かつ高分離能分析に向けた検討として、極性官能基及び芳香環との分子間相互作用における H/D 同位体効果について評価した。その結果、 OH - π 相互作用と CH/CD - π 相互作用とが互いに逆向きの同位体効果を発現することを見出し、それらの同位体効果を相補的に利用して、フェナントレン H_{10}/D_{10} の高分離能分析に成功した。
- 5) 曲面 π 共役系の凹凸面が発現する π 相互作用の性質を解明するために、 C_{rn} 骨格を固定化した新規分離剤を複数開発して評価を行い、凹凸面それぞれで異なる形状認識を示すことを明らかにした。また、 C_{rn} の凹面側の水素原子と平面 π 共役系間に働く多点の CH - π 相互作用の存在を明らかにした。

以上要するに、本論文は新規分離剤を用いた液相分離法によって、 π 相互作用に基づく芳香族化合物の分子認識機構に関する新たな知見をまとめたものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年5月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。