

氏 名	野 坂 芳 雄
	の さか よし お
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 493 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 53 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	核磁気緩和を用いた溶液中での分子複合体の構造決定

論文調査委員 (主査) 教授 波多野博行 教授 広田 襄 教授 雑賀亜幌

論 文 内 容 の 要 旨

常磁性物質である有機ラジカルは常磁性金属イオンと同様に、核磁気緩和を速める。このことを利用して、パルスフーリエ変換 NMR 法を用いた精確な核磁気緩和時間の測定を基に、有機ラジカルと、反磁性物質との相互作用を研究する方法を考案した。この方法を、突然変異誘発物質である N-メチルフェナジニウムカチオンラジカル (MPH⁺•) と核酸の構成物質である 5'-アデノシン-リン酸 (AMP) の系に適用し、芳香族系の分子どうしが、水溶液中において、スタッキング構造をとることを示した。

この実験は、重水中で両者が 1 : 1 の平衡が成立している濃度条件で行い、AMP のすべての非交換性プロトンおよびリンの核磁気緩和速度を測定した。MPH⁺• ラジカルを加えた時と加えない時との縦緩和速度の差は、ラジカルと結合した AMP の濃度の全 AMP 濃度に対する割合と結合した状態での核の緩和速度で表わした。結合状態の核の緩和速度は、分子の回転運動で決定される相関時間および、核と不対電子スピンとの平均距離から求めることができ、全 AMP 濃度に対するラジカル結合 AMP の濃度の割合は、核磁気緩和時間を用いて見積った結合定数から計算した。

その結果、ラジカル MPH⁺• と AMP との結合状態がある一つの構造あるいは、よく似たいくつかの構造を持つことが示された。一方、不対電子がラジカル π 軌道に分布していることを考慮し、MPH⁺• ラジカルと AMP との相対的な配座を仮定し、電子計算機を用いて、複合体構造を変化させ、その構造で予想される観測核と不対電子との平均距離の値を実験値と比較することによって、可能な複合体の構造を決定する方法を考察した。この方法により複合体構造を表わすには、多くのパラメーターが必要であり、さらに分子内部にも回転の自由度があるため二つの計算プログラムを段階的に用いた。

第一のプログラムは二つの剛体分子間の位置と方法を決めるもので、本質的には位置と回転のパラメーターを独立変数、観測核と不対電子との平均距離の値の実験値と予想値の一致度を従属変数とし、van der Waals の排他的距離の制限のもとでの関数極小化のプログラムである。計算の結果、実験値と良い一致度を示すのは、AMP が 3'-endo anti 型構造を持つときである。

このプログラムによるシミュレーションの結果は、特定の複合体構造を示していないが、スタッキング型の構造しかとり得ないことを示している。さらに、詳しい構造を知るために、第二のプログラムを用いた。第二のプログラムは、分子構造と構造のパラメーターなどをグラフィックディスプレイに表示した会話型のプログラムであり、パラメーターを任意に変えることができる。第一のプログラムで選ばれた構造をもとに第二のプログラムで実験値を最も良く再現する複合体構造を決定した。

この分子複合体構造は、AMP のリン酸基と、 $\text{MPH}^{\bullet+}$ との間に、水素結合が形成されている可能性を示唆しており、スタッキングの配向状態を示している。しかもこの配向が、エネルギー的に安定であることを示している。

論文審査の結果の要旨

核磁気共鳴法 (NMR) による溶液中での分子間相互作用の研究はこれまで、主として環電流効果による化学シフトの測定を中心に行われてきた。金属イオンの他の分子に対する相互作用に関しては、常磁性金属イオンが核磁気緩和を非常に速めることを利用して、常磁性金属イオンと反磁性分子との相互作用が、核磁気緩和法を用いて広く研究されて来た。

本論文は、常磁性物質である有機ラジカルが、常磁性金属イオンと同様に、核磁気緩和を速めることに注目し、近年発達してきたパルスフーリエ変換 NMR 法を用いた精確な核磁気緩和時間の測定を行い、これを基にして有機ラジカルと反磁性物質との相互作用を研究する方法を確立したものである。

本論文では、この方法を、突然変異誘発物質である N-メチルフェナジウムカチオンラジカル ($\text{MPH}^{\bullet+}$) と核酸の構成物質である 5'-アデノシンリン酸 (AMP) の系に適用している。この方法を実際に有機分子ラジカルと反磁性分子との相互作用の解明に適用し、その結果生じた複合体構造を決定するために、電子計算機を用いて、複合体構造を変化させ、その構造で予想される核と不対電子スピンとの平均距離を実験値と比較することによって、可能な複合体構造を決定する方法を用いている。複合体構造を表すのに二つの計算プログラムを段階的に用いた。

第一のプログラムは二つの剛体分子間の位置と方向を決めるものであり、このプログラム I によるシミュレーションの結果芳香族分子どうしが水溶液中で、スタッキング型の構造しかとり得ないことが示された。さらに、詳しい構造を知るために、第二のプログラムが用いられた。第二のプログラムは、分子構造と構造のパラメーターなどをグラフィックディスプレイに表示した会話型のプログラムである。第一のプログラムで選ばれた構造をもとに第二のプログラムで実験値を最も良く再現する複合体構造を捜した結果、AMP のリン酸基と $\text{MPH}^{\bullet+}$ との間に、水素結合が形成されている可能性が示唆されている。さらに、このスタッキングの配向は、エネルギー的に安定であることが示された。

このように核磁気緩和時間を基に予想された複合体の構造は、エネルギー的に最も安定であり、用いた方法の妥当性を示唆している。

以上のように本論文は核磁気共鳴の新しく開発確立した方法を駆使して、溶液中の有機ラジカルと芳香族分子との複合体の構造を決定した優れた成果である。

参考論文は種々の有機ラジカルと種々の有機分子との相互作用を物理化学的に研究した成果である。

これらを通じて申請者は、有機物理化学の分野に深い学識を有していることがわかる。またこれらの成果は、この分野の進歩に貢献する処が少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。