

## 論文審査の結果の要旨および担当者

|      |     |           |
|------|-----|-----------|
| 報告番号 | ※ 甲 | 第 11066 号 |
|------|-----|-----------|

氏 名 牧口 航

### 論 文 題 目

Studies on Synthesis and Structures of Synthetic Double Helical Supramolecules and Polymers Assisted by Specific Hydrogen Bonds  
(特異的水素結合を駆動力とした合成二重らせん超分子および高分子の合成と構造に関する研究)

### 論文審査担当者

|    |       |    |        |
|----|-------|----|--------|
| 主査 | 名古屋大学 | 教授 | 八島 栄次  |
| 委員 | 名古屋大学 | 教授 | 浅沼 浩之  |
| 委員 | 名古屋大学 | 教授 | 田中 健太郎 |
| 委員 | 名古屋大学 | 講師 | 逢坂 直樹  |

## 論文審査の結果の要旨

牧口 航君提出の論文「Studies on Synthesis and Structures of Synthetic Double Helical Supramolecules and Polymers Assisted by Specific Hydrogen Bonds (特異的水素結合を駆動力とした合成二重らせん超分子および高分子の合成と構造に関する研究)」は、分子間水素結合形成を駆動力とした新規な二重らせん超分子および高分子の合成と構造解析、配列およびキラリティ特異的に二重らせん構造を形成するシステムの構築とその分子レベルでの機構について詳細に研究した成果をまとめたものであり、以下の4章から構成されている。

序章では、これまでに行われてきた合成二重らせん超分子・高分子と特異的な分子識別挙動に関する研究の背景についてまとめ、本研究の目的と意義について述べている。さらに本論文の構成および概要を示し、本研究の成果をまとめている。

第1章では、カルボキシル基を有するメタ-ターフェニル骨格を単位構造としたアキラルなカルボン酸ポリマーの二重らせん形成と、光学活性アミンを用いたらせん誘起に関して詳細に検討した結果を述べている。原子間力顕微鏡によるらせん構造の直接観察や単量体モデル化合物の単結晶 X 線構造解析を行い、ポリマーがカルボキシル基同士の分子間水素結合を介して、右巻きおよび左巻きの二重らせん構造を形成することを見出している。さらに、光学活性アミン存在下、有機溶媒中で二重らせんポリマーがそれぞれのカルボキシル基の間にアミンを二分子包接し、一方向巻きに片寄った二重らせんを形成することを見出すとともに、二重らせんの巻き方向の片寄りが一方向に不斉増幅することも明らかにしている。

第2章では、前章の結果に基づき、光学活性な置換基を導入したカルボン酸ポリマーが、一方向巻きに片寄った二重らせんを形成するかどうかについて検討した結果について述べている。新たに合成した光学活性カルボン酸ポリマーがカルボキシル基同士の分子間水素結合を介して、一方向巻きに片寄った二重らせんを形成するとともに、種々のアミンを分子内に包接することにより、らせんの巻き方向がより一方向に片寄った二重らせんを形成することも明らかにしている。

第3章では、様々な光学活性なアミドリンカーを有するカルボン酸二量体を合成し、それらの不斉選択的かつ配列選択的な自己会合挙動や、相補的なアミジン二量体との不斉選択的かつ配列選択的な二重らせん形成について詳細に検討した結果について述べている。光学活性なアミドリンカーを有するカルボン酸二量体のラセミ体が重クロロホルム中で自己会合し、ホモキラルな二重鎖とヘテロキラルな二重鎖を形成することを見出している。一方、アミド結合の配列が異なるカルボン酸二量体のラセミ体は、極めて高い立体選択性で自己会合し、ホモキラルな二重鎖のみを形成することを明らかにしている。単結晶 X 線構造解析より、カルボン酸二量体はカルボキシル基とリンカー部位のアミド結合が分子間で水素結合を形成し、ユニークな二重鎖を形成することを明らかにしている。さらに、光学活性なアミドリンカーを有するアミジン二量体が相補的なカルボン酸二量体のアミド結合の配列およびキラリティを完璧に識別し、塩橋を介して、ラセミのカルボン酸二量体の一方の鏡像体と不斉選択的に二重らせんを形成することも見出している。すなわち、相補的な塩橋形成を駆動力とした配列およびキラリティを完全に制御した二重らせん分子の立体選択的な構築に初めて成功した。

以上のように本論文は、二重らせん構造を有する新規な超分子および高分子の合成と構造解析、ならびに、配列およびキラリティ特異的な二重らせんの形成とそのキラル識別機構について詳細に検討した結果をまとめたものであり、その内容は学術上、工業上寄与するところが大きい。よって、本論文提出者、牧口航君は、博士(工学)の学位を受けるのに十分な資格があるものと判定した。