

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12794 号
------	---------------

氏 名 間宮 文彦

論文題目

Studies on Synthesis of Chiral Cyclic Supramolecules and
Supramolecular Helical Complex Formation of Syndiotactic
Poly(methyl methacrylate) with Chiral Fullerene Derivatives
(特異なキラル環状超分子の合成およびシンジオタクチックポリメタ
クリル酸メチルとキラルフラーレン誘導体との超分子らせん複合体
形成に関する研究)

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	田中 健太郎
委員	名古屋大学	教授	関 隆広
委員	名古屋大学	教授	上垣外 正己

論文審査の結果の要旨

間宮文彦君提出の論文「Studies on Synthesis of Chiral Cyclic Supramolecules and Supramolecular Helical Complex Formation of Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) with Chiral Fullerene Derivatives (特異なキラル環状超分子の合成およびシンジオタクチックポリメタクリル酸メチルとキラルフラーレン誘導体との超分子らせん複合体形成に関する研究)」は、特異なキラル空間を形成し、動的かつユニークな面性キラリティを有する新規なマクロサイクルの合成とその面性キラリティの制御ならびに、汎用高分子の一つであるシンジオタクチックポリメタクリル酸メチル(st-PMMA)が形成するらせん空孔を利用したフラーレン誘導体との複合体形成とその応用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環状超分子やらせん高分子によるキラル空間の形成・構築とその応用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、末端にキラル残基を導入したらせんペプチド鎖を有する金属サレンマクロサイクルの合成を行い、動的ならせんペプチド鎖を介したキラル情報の長距離伝達により、マクロサイクルの動的な面性キラリティの遠隔制御が可能かどうかを検討するとともに、らせんペプチド鎖の特異な 3_{10} - α -ヘリックス転移による構造変化を利用した面性キラリティの制御について調べた結果を述べている。新規に合成した環状超分子は、クロロホルムとアセトニトリルの混合溶媒中で、溶媒の比率に応じて面性キラリティの優先性が可逆的に変化することを見出し、さらに、より極性の高い2,2,2-トリフルオロエタノール中では、 3_{10} - α -ヘリックス転移に起因するらせんペプチド鎖の構造変化により、動的なマクロサイクルの面性キラリティが固定(記憶)できることも明らかにしている。

第2章では、st-PMMAが形成するらせん空孔内へのらせんペプチド鎖を有する C_{60} 誘導体の包接挙動について詳細に調べた結果について述べている。 C_{60} 残基をらせんペプチド鎖の末端に導入することで、通常ではst-PMMAとの包接錯体が生成しないペプチド鎖をst-PMMAが形成するらせん空孔中に導入可能であることを実証するとともに、この包接錯体がユニークな“helix-in-helix”構造を形成することを様々な分光学的手法により明らかにしている。さらに、一方向巻きのみらせんペプチド鎖を有する C_{60} 誘導体との包接錯体形成を介し、st-PMMAにペプチド鎖と同じ巻方向のみらせんが誘起されることも見出している。

第3章では、前章の結果に基づき、らせんペプチドやポリ乳酸を含む様々な光学活性な C_{60} 誘導体との包接錯体形成によるst-PMMAへのらせん誘起について詳細に検討を行うとともに、光学活性なアミンを用いて一方向巻きに片寄ったらせん構造を誘起・記憶したst-PMMAを調製し、様々なキラルな C_{60} 誘導体に対する不斉選択的な包接について検討した結果について述べている。光学活性な C_{60} 誘導体のらせん空孔への包接により、st-PMMAに一方巻きに片寄ったらせん構造が誘起されることを見出している。さらに、一方向巻きに片寄ったらせん構造を記憶として有する光学活性なst-PMMAは、様々なキラル C_{60} 誘導体を不斉選択的に包接し、特に、ラセミのみらせんペプチドやポリ乳酸に対して高い不斉識別能を発現し、st-PMMAと同じ巻方向を有するペプチドやポリ乳酸とらせん選択的に包接錯体を形成し、st-PMMAが新規な光学分割材料として極めて有用であることも明らかにしている。

以上のように本論文は、動的な面性キラリティを有する環状超分子の合成とそのキラリティの制御、および汎用高分子へのらせん構造の付与と光学分割への応用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、本論文提出者である間宮文彦君は、博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判定した。