

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12814 号
------	---------------

氏 名 堀江 美記

論文題目

Studies on Helicity Control of Foldamers and Double Helices through Non-Covalent Chiral Interactions and Their Helix Inversion

(キラルな非共有結合性相互作用を介したフォルダマーおよび二重らせんへのらせんの巻き方向の制御とらせん反転に関する研究)

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	伊丹 健一郎
委員	名古屋大学	教授	関 隆広
委員	名古屋大学	教授	浅沼 浩之

論文審査の結果の要旨

堀江美記さん提出の論文「Studies on Helicity Control of Foldamers and Double Helices through Non-Covalent Chiral Interactions and Their Helix Inversion (キラルな非共有結合性相互作用を介したフォルダマーおよび二重らせんへのらせんの巻き方向の制御とらせん反転に関する研究)」は、酸と塩基が形成するキラルな非共有結合性相互作用などを利用した、新規な二重らせん分子やらせんフォルダマーのらせんの巻き方向の制御とらせん反転および生成二重らせん分子やフォルダマーのらせん構造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3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一重および二重らせん分子とらせん高分子の合成と構造、機能ならびに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、リンカー部位にアキラルな単座ホスフィン配位子を白金上に有するアキラルなアミジンとカルボン酸二量体からなるラセミの相補的二重らせん分子を合成し、キラルな二座ホスフィンの添加による配位子交換反応によって、一方向巻きの二重らせん構造の制御が可能かどうか検討した結果について述べている。キラルな二座ホスフィンとの配位子交換により、二重らせんの鎖同士が架橋された一方向巻きに片寄った二重らせん分子が生成し、長波長領域に明確な誘起円二色性 (CD) が発現することを見出し、架橋により生成した二重らせんが極性溶媒中でも高い安定性を有していることを明らかにした。さらに、光学活性なアミジンからなる二重らせん二量体も合成し、ラセミの二座ホスフィンとの配位子交換反応を行ったところ、鎖同士が架橋されたホモキラルな二重らせん分子がジアステレオ選択的に生成することも見出している。

第2章では、側鎖にカルボキシル基を有する光学不活性なポリ(o-フェニレンエチニレン)誘導体(poly-1)を合成し、光学活性なアミンとの塩橋形成によりらせんの巻き方向の制御が可能かどうか調べた結果について述べている。種々のキラルアミンとの相互作用を様々な溶媒中で検討した結果、ポリマーの主鎖骨格に対して疎溶媒である水とテトラヒドロフランの混合溶媒中、光学活性なジアミン存在下、poly-1に明確な誘起CDが発現し、一方向巻きのらせん構造が誘起可能であることを見出している。さらに、加えるジアミンの量によって誘起CDのパターンが大きく変化し、らせん反転することも明らかにしている。詳細な解析により、らせん反転がジアミンとpoly-1の側鎖のカルボン酸部位との塩橋構造の違いによって起こることを明確に実証している。

以上のように本論文は、酸と塩基が形成する塩橋などの非共有結合性相互作用を利用して、一重および二重らせん構造を有する新規な分子やフォルダマーの合成とらせん構造の制御について詳細に調べ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堀江美記さんは、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。