

審査の結果の要旨

氏名 服部 伸吾

キラリティーとは、自身と鏡像とが重ね合わせることができない性質のことを指し、このような化合物をキラル化合物と呼ぶ。ほぼ全ての生物は、L-アミノ酸、D-糖から構成されており、これを生命のホモキラリティーと呼ぶ。そのため、例えば、薬理活性も鏡像異性体間で異なり、片方の鏡像異性体を選択的に合成する不斉合成法は、医薬品や香料、甘味料などの合成に必要不可欠である。また、これらの作用機構解明には、絶対構造解析が重要である。本論文では、新規不斉合成法の開拓、新規絶対構造解析法の提案、生命のホモキラリティー起源の手がかりを得ることを目的としており、芳香族化合物キラル会合体の光物性（励起子円偏光二色性、磁気キラル二色性）について検討を行っている。本論文は、以下の内容を全7章にまとめている。

第1章では、キラル科学の重要性、芳香族化合物キラル会合体、本研究の意義について述べている。

第2章では、芳香族化合物キラル会合体の光物性の解析に必要とされる基礎理論についてまとめている。

第3章では、偶発的に発見した、溶液の濃縮速度の違いによるポリチオフェンキラル会合体の超分子キラリティー反転について、円偏光二色性（CD）スペクトルを用いて詳細に研究を行っている。濃縮速度が速い場合には、右巻き捩れを有するP-型会合体を形成し、濃縮速度が遅い場合には、左巻き捩れを有するM-型会合体を形成することを見出した。これは、一定の条件下における反応とは異なり、溶液濃縮により会合条件が動的に変化する際に得られる速度論生成物、及び熱力学生成物であることを明らかとした。これより、動的に反応条件を制御することで、様々な形態を選択的に形成させる化学の新たな展開の可能性を示している。

第4章では、水溶性ポルフィリンとペプチドの超分子を用いて、超分子励起子キラリティー法の開発についてまとめている。ポルフィリンは、可視域に強い吸収があるため、励起子キラリティー法（絶対構造解析法）用プローブ

として広く利用されてきたが、それらのほとんどは、対象となるキラル化合物へポルフィリンを共有結合させる合成過程が必要な状況であった。本章では、キラルペプチドのカチオン性リジン残基に、水溶性ポルフィリンプローブアニオン性スルホ基を、超分子相互作用を介して導入する励起子キラリティー法を提案している。ポルフィリンプローブ由来のCDが、2つのリジン間の絶対構造を反映していることを明らかにしている。

第5章では、パルス電磁石を用いた磁気キラル二色性測定法の開発についてまとめている。磁気キラル二色性 (MChD) は、生命のホモキラリティー起源を説明する有力な候補として注目されているが、非常に弱い効果であるため、分子のMChD観測は、数例報告されるのみである。特に、MChDと生命のホモキラリティーとの関係性を調べるためには、非常に微弱であると考えられるアミノ酸関連化合物におけるMChD観測が重要であるため、微弱なMChD信号を観測可能とするために、強磁場下における測定法の開発が望まれる。本章では、磁場方向の反転が容易であるパルス電磁石を用いたMChD測定法を開発し、亜鉛クロリンJ会合体を用いて、パルス磁場下におけるMChD観測に初めて成功している。

第6章では、芳香族ペプチドの磁気光学効果についてまとめている。MChD強度には励起状態の軌道角運動量に関係するが、芳香族化合物が π 電子軌道由来の軌道角運動量を有することに着目し、磁気円偏光二色性 (MCD) 測定を行っている。さらに、芳香族化合物同士がねじれた場合に発現する強い励起子CDを示す芳香族ペプチドに着目することで、生命のホモキラリティーと関連するアミノ酸、ペプチドについて、MChD強度を検証している。

第7章では、本論文の結論が述べられている。

以上のように、本研究で得られた知見は、不斉合成法、絶対構造解析法に関する新たな方法論を提案しているだけでなく、生命のホモキラリティー起源への手掛かりを提示しており、学術的に有意義な内容であると考えられる。

よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる。