

平成 13 年 2 月 27 日

豊橋技術科学大学長 殿

審査委員長 神野清勝



論文審査及び学力の確認の結果報告書

このことについて、下記の結果を得ましたので報告いたします。
記

学位申請者	今井啓祐	報告番号	第 145 号
申請学位	博士(工学)	専攻名	機能材料工学
論文題目	改良Karplus式の作成と立体構造解析への応用		
公開審査会の日	平成 13 年 2 月 23 日		
論文審査の期間	平成 13 年 1 月 25 日～平成 13 年 2 月 27 日	論文審査の結果	合格
学力の確認の日	平成 13 年 2 月 23 日	学力の確認の結果	合格







論文内容の要旨

有機分子の核磁気共鳴スペクトル (NMR) に現れるビシナル H/H 結合定数とその分子の溶液配座におけるビシナル水素間二面角とを関連付ける Karplus 式は分子溶液配座を決定するための貴重な実験手段として、最初の発表から 40 年を経た今日に至るまで広く用いられて来たが、結合定数計算誤差が大きく、また多配座系への適用が困難であったために固定配座系への定性的利用に限定されていた。本研究は Karplus 式の一般化を目指して、結合定数に影響する因子を遍く検討し、Conflex アルゴリズムを用いて多配座系の配座分布を求めるなどの計算化学手法を駆使して因子の重要性評価を行い、最終的に 12 項からなる改良 Karplus 式を作成した。この式は 198 個の非極性溶媒中で測定された結合定数を誤差標準偏差 0.33Hz の精度で再現し、現在知られている改良 Karplus 式中で最高のパフォーマンスを示す。本研究の過程において Mullay の置換基電気陰性度、C-C 結合結合距離、C-C-H 結合角およびカップリング水素と空間的に近い距離にある分子内非結合原子からの影響が結合定数に寄与する新因子であることを見出した。本改良式の応用性を評価するために、多配座分子 alditol および deoxyalditol peracetate の配座分布を分子力学計算によって求めて、不整炭素相対配置決定を試みた。その結果絶対配置既知の 24 種類中、22 化合物の相対配置を正しく予測することが出来た。

審査結果の要旨

複雑な現象を経験式によって近似する場合には、線形結合式の項の種類を増やしてパラメータを最適化すれば、常にある程度の目的を達成することが可能である。しかし NMR スペクトルにおける H/H ビシナル結合定数のように、多種多様な因子が相当程度に非線形的に相互作用し合う系に対しては注意深い検討と直観的な洞察が必要である。これまでに実験有機立体化学の重要な武器の一つである Karplus 式に対して、多くの研究者が改良を試みてきたが、見るべき成功を収めるには至らなかった。本研究は、天然有機物の分野においてこれまでに最も困難とされたパリトキシン全合成に際して用いられた手法があまりに非効率であったために、計算化学の手法を用いてフラグメントの全合成段階を高効率化することを目標とするプロジェクトの一環として立案された。得られた改良 Karplus 式はこれまでに発表されたものの中では最高のパフォーマンスを示し、一応の目的を達した。しかし、フレキシブルなポリキラル有機小分子の相対配置決定において 100%の成功を達成するには至らなかった。その原因は Karplus 式ではなく、むしろ配座分布の精度が低かったためであり、更にその原因は用いた分子力学力場が単純過ぎるためであると考えられる。後者に関しては研究続行中であるが、Karplus 式の改良に関しては成功裡に終了し、予想以上の成果を得た。よって本研究は博士 (工学) の学位に値すると結論した。

審査委員

大澤 映  土谷 浩一  後藤 仁志 
 伊津野 真一  神野 清勝  

(注) 論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。