



Title	Theoretical Study on Amorphous Oligomerization of Organic Molecules and Conformation Determination of Length-controlled Organic Oligomers [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	田代, 啓介
Citation	北海道大学. 博士(理学) 甲第15864号
Issue Date	2024-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/92313
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	TASHIRO_Keisuke_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（理学） 氏名 田代 啓介

審査担当者	主査	教授	前田 理
	副査	教授	武次 徹也
	副査	教授	猪熊 泰英
	副査	教授	長谷川 淳也
	副査	准教授	小林 正人

学位論文題名

Theoretical Study on Amorphous Oligomerization of Organic Molecules and Conformation Determination of Length-controlled Organic Oligomers
(有機分子の不定形多量化反応と長さが制御された有機多量体のコンフォメーション決定に関する理論的研究)

理論化学の発展により量子化学計算の対象はますます複雑系や大規模系へと展開している。本学位論文では、特に有機分子オリゴマーに焦点をあて、不定形多量化反応や有機多量体のコンフォメーション決定に関する理論的研究を行っている。

第一章は general introduction で、有機オリゴマーの性質や多量化反応機構の解明における理論計算の役割について述べた後、使用した計算手法の概説、さらに、二章と三章で実際に解析を行った2つの系の化学的位置づけについて記している。

第二章では、5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を核としたバイオマス変換において副生成物として生じるフミンという不定形多量体の生成機構について、計算化学に基づき論じている。フミンの生成は HMF の利用を阻害する大きな要因となっているが、HMF には複数の反応点があり実験によって化学構造が同定されないフミンがどのようにして生成するのか未だ解明されていない。本章では、反応経路自動探索法を利用し、複数の反応点を持つ HMF の三量化までの反応機構を系統的に探索することにより、フミン生成のメカニズムを解明している。塩基性条件下において、まず OH⁻が3つの反応点を攻撃する経路が見つかり、最終的に三量体まで到達しうる経路が2つあることを突き止め、さらにアセタール保護された PD-HMF ではホルミル基に対する OH⁻の攻撃だけでなく、他の2つの反応点への攻撃の活性化障壁も高くなり、フミン生成が抑制されていることを明らかにしている。

第三章では、1,3-ジケトンと1,4-ジケトンが交互に配列し、長さが制御された脂肪族ポリケトンを対象としている。このひも状のポリケトンは巨大な共役系を持たないため、柔軟性が高く幅広いコンフォメーションを取ることができる。この分子と金属カチオンの会合体に対して、イオンモビリティ質量分析が行われた。実験結果において、ポリケトンのサイズが8量体以上になると衝突断面積の分布が一山から分裂したことから、異なるコンフォメーションを持つ安定会合体が複数存在することが示唆された。本章では、会合イオンの量子化学計算に基づく分子動力学シミュレーションからスナップショット構造を抽出してコンフォメーションのサンプリングを行い、続いて射影法によりスナップショット構造から高速に衝突断面積を求める計算プログラムを作成して適用し、衝突断面積分布の理論推定を可能にした。実際に6量体では衝突断面積の分布は一山に、8量体では二山になり、実験事実と整合することが示された。さらに、スナップショットをクラスタリングにより分類し、どの構造がどのピークに対応しているのか推定を行うことを可能にした。

第四章では、本研究によって得られた知見をまとめ、今後の展望・課題について述べている。いずれも、開発した方法は系を限定するものではなく、オリゴマーの研究に幅広く利用できることが述べられている。

これを要するに、著者は、有機分子オリゴマーの反応・構造の解明を行うための汎用的な計算化学手法を提案し、応用へとつなげた成果を示しており、化学分野の発展に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。