The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	シクロデキストリンに包接された酸化窒素ラジカルのESR法による研究
Author(s)	岡崎, 正治
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33256
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【2】

氏名・(本籍)	岡崎正治（おかざきまさはる）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5429 号
学位授与の日付	昭和56年9月30日
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**シクロデキストリンに包接された酸化窒素ラジカルのESR法による研究**
論文審査委員	(主査) 教授 桑田 敬治 教授 千原 秀昭　教授 京極 好正

論文内容の要旨

シクロデキストリンは，水溶液中で種々の分子と主として1対1の包接錯体を形成することで知られる。この包接錯体形成現象は，酵素・基質間相互作用を始めとする生体内の多くの現象に類似していると考えられており幅広い分野で研究されている。

シクロデキストリン包接錯体のホスト・ゲスト間の立体的配置，ゲスト分子の動的性質についての研究例は比較的少ない。特にESRを用いての研究は数例あるが，ESRがこの種の研究に関して本来優れた特性を持っているにもかかわらず，極めてわずかの情報しか得られていない。

本研究では，β-シクロデキストリン（β-CDX）と酸化窒素ラジカルの水溶液中で形成された包接錯体のESRを観測し，ゲスト分子のホスト分子に対する立体的配置について重要な知見を得た。さらに，酸化窒素ラジカルとアスコルビン酸との反応速度の包接錯体を形成することによる変化を測定し，立体的配置との関連について考察した。di-t-butylnitroxide（DTBN），2,2,5,5-tetramethylpiperidine-1-oxyl（TEMPO），2,2,5,5-tetramethylpiperidine-1-oxyl-4-ol（TEMPOL）の3種の互いに類似した酸化窒素ラジカルとβ-CDXのそれぞれの包接錯体のESRから，これらラジカルの包接錯体形成に伴うg-因子，超微細結合定数（hfsc）の変化を測定した。その結果，TEMPOLの＞N-O・基はβ-CDXの空洞内にあるがTEMPOの＞N-O・基は空洞外に出ていると推定される。DTBNについてもg-因子，hfscに関するデータの他，スピン交換頻度の大きな減少から，その＞N-O・基は空洞内に存在することがわかった。

次に，従来広く用いられて来た酸化窒素ラジカルのESRから回転の相関時間（τ_R）を求める方法に於ては，プロトンによる末分離の超微細結合（hfs）及び分子回転の異方性を無視して来た。本研

究では，これらを同時に考慮し，回転の相関時間を立軸方向とそれに垂直な方向に分けて精度よく求める方法を考案した。この方法をβ-CDXに包接されたDTBNのESRの解析に適用し，このラジカルの動的性質を解明した。その結果，DTBNはそのy軸廻りに他の方向よりも著しく速く回転しており，上記の＞N-O・基のβ-CDXに対する位置についての結果と併せて考えると，DTBNはy軸をβ-CDXの空洞の対称軸に一致させるように包接され，かつその軸廻りに速く回転していることが解る。

さらに，β-CDXに包接された上記3種の酸化窒素ラジカルのアスコルビン酸に対する反応速度をストップド・フローESR法により測定した。その結果，自由に存在する場合に対して，DTBN では約½に，TEMPOLでは約⅔にそれぞれ反応速度が減少した。しかしTEMPOでは全く反応速度の減少を観測できなかった。この結果は，上記の＞N-O・基のβ-CDXの空洞に対する位置に関して得られた結論をさらに支持するものである。更に活性化エンタルピー及び活性化エントロピーについての議論をした。

論文の審査結果の要旨

シクロデキストリンは水溶液中で多くの無機及び有機分子と包接錯体を作ることが知られており，包接錯体形成の機構，包接化合物形成に伴う化学反応性の変化等は興味深い問題であって，酵素—基質間相互作用のモデル系として深い関心が持たれている。

岡崎君は，3種類の酸化窒素ラジカルをゲスト分子とする包接錯体を調製し，電子スピン共鳴法を用いて包接錯体中のゲスト分子の相対的配置と運動状態を決定すると共に，アスコルビン酸による還元反応の速度を測定し，包接状態と分子運動及び化学反応性との関連を詳細に検討した。

先ず同君は，上記の包接錯体の水溶液について9 GHz及び34GHz帯のESRスペクトルを測定し，包接に伴うg因子と超微細構造結合定数の変化に基づきゲスト分子の相対配置を推定しゲスト分子の分子構造及び置換基との関連を検討した。更にESRスペクトルの線型の解析において，従来のFreedによって導かれた異方的回転に関する線型の理論を未分離の超微細構造を含む系に拡張し，スペクトルシミュレーションを用いて回転の相関時関の異方性を決定してゲスト分子が包接錯体中でそれぞれ異った様式の回転運動を行っていることを明らかにした。

続いて同君は，ストップドフロー法を併用してアスコルビン酸によるゲスト分子の還元反応の速度を測定すると共にその温度変化を検討し，包接錯体形成に伴う反応速度の変化及び活性化エネルギーの変化等と包接錯体中におけるゲスト分子の相対配置との関連を明らかにした。

以上の様に同君は，包接化合物中におけるゲスト分子の相対的配置と運動状態並びに化学反応性を詳細に検討し，これらの間に一貫した関連性のある事を明確に示した。本論文は従ってシクロデキストリンの水溶液中における包接錯体の本性とゲスト分子の反応性に関する多くの有用な基礎的知見を含み，理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。