

Title	分子包接錯体中の分子間相互作用と分子識別の研究およびその光学分割等への応用
Author(s)	田中, 耕一
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33737
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【24】

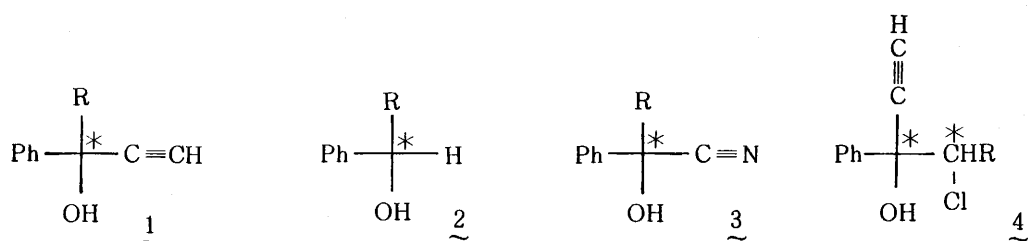
氏名・(本籍)	た 田	なか 中	こう 耕	いち 一
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	6 2 4 3	号	
学位授与の日付	昭和 58 年 12 月 13 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	分子包接錯体中の分子間相互作用と分子識別の研究およびその光学分割等への応用			
論文審査委員	(主査) 教授 三角 莊一 (副査) 教授 泉 美治 教授 高橋 成年 教授 小田 雅司			

論 文 内 容 の 要 旨

生体内での巧みな仕組みを分子レベルで見ると分子どうしの識別が極めて正確だということである。酵素—基質，抗体—抗原，薬物—器官等々の組合わせにおいて，相互に正確な分子識別を行なっており，代謝や生体防御などが間違いなく進行する。しかし，これらの分子識別は極めて正確すぎる，即ち選択性が高すぎるため，反応などへの応用には限りがある。温度，PH 依存性が高すぎるのも問題である。そこで，選択性も高いがかなり普遍性も高い分子識別を行なわせることができたいへん有用である。

以上のような考えに基づき，選択性と普遍性を兼ね備えた分子識別能をもつ分子を開発した。そして，それらによる分子のわずかな違いの識別を行わせ，立体異性体，光学異性体などの分離を行なった。又，分子識別の機構も研究した。

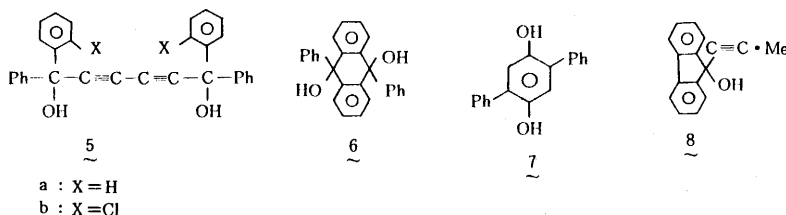
このような高い分子識別能を示す分子として，ブルシン，スパルテインなどのアルカロイド類を見いだした。ブルシンは，種々のアルコール (1-4) と結晶性の 1:1 錯体を作り，その錯体中でアルコールの不整を良く識別することがわかった。そして，アルコール (1-4) を効率良く光学分割できた。光学異性を見わける選択性の他，かなりの不遍性も示すことがわかった。例えば，1-4 の R を種々のアルキル基や芳香環にかえても，又，Ph 基を他の芳香環やヘテロ芳香環にかえても光学分割できる。たいへん興味深いことに，3 はブルシンによる包接化とラセミ化によって一方のエナンチオマーに 100% 変換されることがわかった。又，4 の二個所の不整中心ともに効率良く光学分割できることも判明した。即ち，4 の四個の光学異性体の混合物から一個のみを効率良く取り出すことができた。スパルテインを用いても 1 を効率良く光学分割でき，又，光学活性な 1 を用いると dl-スパルテインを光学分割できることもわかった。



これらの錯体のX線構造解析を行ない、錯体中でどのようにして不整を見わけているかを明らかにした。

アルカロイド類を用いなくても、構造の簡単な人工の分子で、優れた分子識別能を発揮させ得ることが判明した。たとえば、ジアセチレンジオール(5)が多様なゲスト分子を取り込み安定な1:2錯体を形成する普遍性の高いホスト分子であると同時に、分子のわずかな違いを見わける高い選択性を示す分子であることがわかった。5aは種々のタイプの異性体を識別でき、シクロヘキサン環上のアクシャルメチル基とエクソリアルメチル基のようなわずかな違いも識別して両者を分離できることも判明した。光学活性な5bを用いると、アルキル置換シクロアルカノン類、エポキシシクロヘキサノン類等を効率良く光学分割できた。更に、5の分子識別能を反応に利用すると、ゲスト分子たとえばカルコンを立体選択的に光二量化させることができた。

5aの1:2アセトン錯体のX線構造解析を行ない、5aのどのような特異構造がその優れた包接能と関連があるのかを明らかにした。その結果得られたデータに基づき新しいホスト分子(6~8)を



設計した。予想通り6~8ともに高い包接能をもち、しかも高い普遍性、選択性を示すことがわかった。最も興味あることは、6~8はメタノール、エタノールをはじめとする各種アルコールを包接することができ、水溶液からのエタノールの分離に使用できることである。

論文審査の結果の要旨

生体反応における高度の分子認識機構を探るため、合成ホスト化合物によるホスト-ゲスト包接相互作用のモデル研究はきわめて意義深い。田中君はテトラフェニルジアセチレングリコールが多くの単純な低分子化合物と分子包接錯体を形成することに着目して、アルカロイドやアセチレンアルコール類を用いた分子包接錯体を中心に、それら錯体中における分子間相互作用に関する基礎とその応用の研究を

行った。

まず、ブルシンおよびスパルティンなどのアルカロイドが多数のアセチレンアルコール類と1:1錯体を与えるばかりでなく、不斉炭素をもつ場合には光学対掌体を識別して包接錯体を生成する。すなわち、きわめて容易に、かつ効率よく錯体を経て光学分割されることを見出した。二個以上の不斉中心を含むアセチレンアルコールの光学分割、ブルシンによる光学純度100%のシアンヒドリンの分離、また光学活性アセチレンアルコールに用いて逆にスパルティンの光学分割などを行った。包接相互作用解明の一端として包接錯体のX線結晶構造解析によりホストゲスト相互作用における水素結合の重要性などを指摘した。

また、非常に独創的な発想で分子設計した芳香族アルコールとかヒドロキノン誘導体による炭素数の少い脂肪族アルコール類との包接錯体の生成とそれからアルコールの単離、テトラフェニルジアセチレングリコールによるシクロヘキサノンアルキル誘導体、種々二置換ベンゼンなどの構造異性体の分離、錯体結晶中における立体選択的光二量化反応など注目すべき研究結果を発表している。

このように、田中君の研究は包接錯体形成時の分子識別能に関する基本的な問題とその興味深い応用例を示したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。