

Title	ホストーゲスト錯形成に基づく鏡像体識別呈色の研究
Author(s)	廣瀬, 敬治
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35973
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

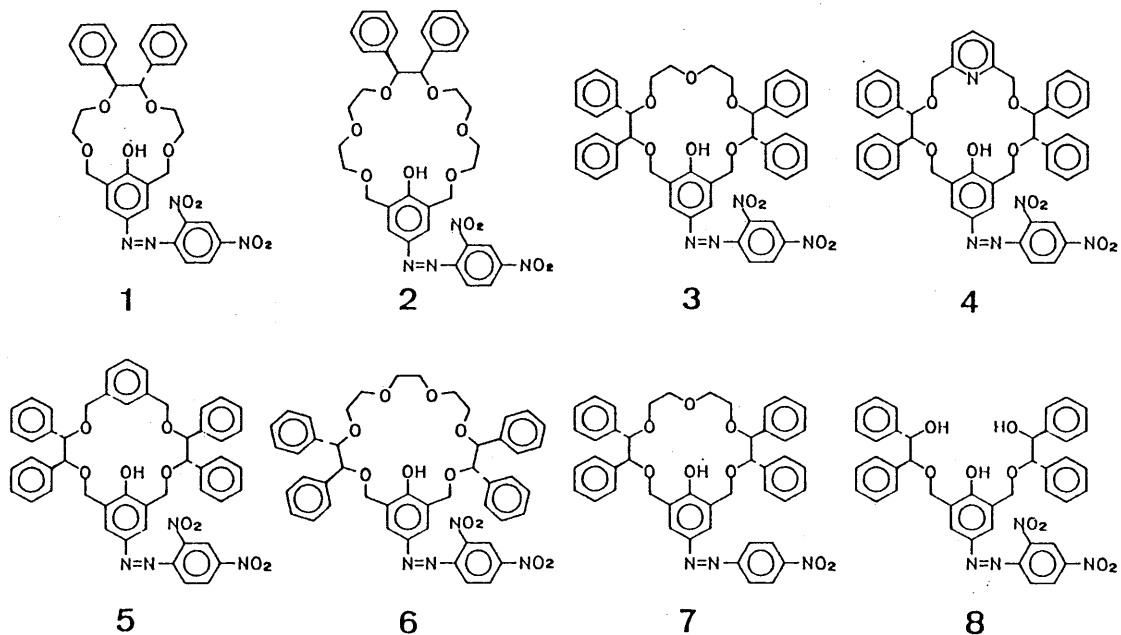
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	ひろ 廣	せ 瀬	けい 敬	じ 治
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8070	号	
学位授与の日付	昭和63年3月25日			
学位授与の要件	理学研究科有機化学専攻 学位規則第5条第1項該当			
学位論文題目	ホスト-ゲスト錯形成に基づく鏡像体識別呈色の研究			
論文審査委員	(主査)			
	教授	三角	莊一	
	(副査)			
	教授	花房	昭静	教授 村田 一郎

論文内容の要旨

不斉認識能および呈色機能を同時に有するホスト化合物はゲストのキラリティーを呈色によって容易に識別することが期待され、興味のもたれる化合物である。このような化合物としてヒドロベンゾインを不斉認識部位とする次のような8種類の光学活性色素化ホストと相当する鏡像体を合成した。



これら鏡像体ホストの溶液にキラルアミンを加えるとジアステレオマー関係にあるアンモニウムフェノラート塩錯体を生成し、溶液の色に差が生じた。これは鏡像体識別呈色の初めての成功例である。特に3-ノルシュードエフェドリン-クロロホルム系では、一方の鏡像体のみ呈色し他方は呈色しないという、肉眼による理想的な鏡像体識別呈色を達成し、識別の程度がきわめて優れていることがわかった。さらに鏡像体識別呈色に影響を及ぼす様々な因子を調べ、かさ高いアミンの塩錯体では吸収極大が長波長にそして吸光度が小さく現れること、吸収極大波長差が溶媒に依存すること、吸光度の濃度および温度依存性、そして溶液の色とスペクトルの関係などを明らかにした。また、ホスト-ゲスト塩錯体の構造をCPK分子模型を用いて考察し、ホストによくフィットするアミンでは吸収極大が短波長に現れ、吸光度も大きいことを見いだした。特に1-(1-ナフチル)エチルアミンのようなかさ高い1級アミンや1-アミノ-2-プロパノールのようなエタノールアミン誘導体をゲストとし3をホストとした場合には、ジアステレオマー塩錯体構造の考察により実際のスペクトル結果をすべて説明できる。このことは新しい簡便な絶対構造決定法の足がかりを与えるものである。

また本研究で合成したホストは酸性基をクラウン環内に持つため、これまで困難とされていた2級3級アミンとも錯体形成し、鏡像体識別呈色が観測できる例を見いだすことにも成功した。さらにホストの両鏡像体を揃えたため、天然に産する多くの生理活性アミンなど一方の鏡像体しか入手し得ない系にも適用することができ、広範囲の応用が可能となった。

本研究によりこれらホストが高価な測定装置を必要としない簡便な“キラリティー指示薬”となることが明らかになるとともに、クラウン化合物の新しい応用分野を開拓することが出来た。

論文の審査結果の要旨

ホスト・ゲスト化学は生体系のイオン輸送、分子認識に関連して近年特に脚光を浴び発展してきた分野である。その中で中心的な役割を果たしてきたクラウンエーテルにアルカリ金属イオン包接能の外に新機能性を付与せしめることを目的として、広瀬君は立体選択性と呈色の両機能を同時に発現するホスト分子として種々の色素化キラルクラウンを設計合成した。

これらの色素化ホストのフェノール水酸基が酸解離しない溶媒クロロホルム溶液に光学活性アミンを加えた時に、生成する塩錯体が立体選択的呈色反応を示すという興味ある結果を得た。例えばノルシュードエフェドリンはキラルホスト(3)の一方の対掌体(SSSS体)とのみ呈色を示し、他方のホスト(RRRR体)では色の変化なしという典型的な鏡像体選択呈色の例を示し、世界で始めて鏡像体識別呈色を実現したことになり、その意義はきわめて大きい。

多種類の塩錯体呈色の例から、錯体の吸収極大波長がアミン置換基のかさ高さ、溶媒種、温度、アミンの濃度、色素系のオルトニトロ基の効果などの各種因子に基づく影響について一般則を明らかにするとともに、CPK分子模型による検討と塩錯体の結晶構造解析結果から錯体の吸収極大と構造の相関性について明快な結論を提出した。すなわち、呈色を示す塩錯体が安定化するためには、1, 2, 3級な

どアミン置換数よりもイオン間のクーロン相互作用の外に、イオン-双極子相互作用と水素結合の数と強さが重要な要素であり、アミンのホストに対する適合性が大きくなる程、塩錯体の吸収極大波長は短波長領域に現れ、かつ吸光度が増大するという一般則を提出した。

このように廣瀬君の研究は、鏡像体識別呈色を実現するとともにアミン類の定量識別指示薬となりうる色素化ホストの分子設計について重要な基礎知見を得たもので、目標とする chiral-indicator 開発に寄与するところ少なからぬものがあり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。