

Title	シクロデキストリンのキラルセクターとしての評価に関する研究
Author(s)	吉永, 雅信
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40440
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	吉 永 雅 信
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 2 8 9 1 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 18 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文名	シクロデキストリンのキラルセクターとしての評価に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 田中 稔 (副査) 教授 野村 正勝 教授 村井 眞二 教授 井上 佳久 教授 池田 功 教授 馬場 章夫 教授 園田 昇 教授 黒沢 英夫 教授 松林 玄悦 教授 坂田 祥光

論文内容の要旨

本論文は、未修飾の β -シクロデキストリン (β -CD) および γ -シクロデキストリン (γ -CD)、あるいはこれらのヒドロキシル基を選択的にメチル化した β -CD および γ -CD 誘導体のキラル認識能をキャピラリーゾーン電気泳動 (CZE) により評価した研究と、未修飾の β -CD および γ -CD をシリカゲルに化学結合させた固定相のキラル認識能を HPLC により評価した研究をまとめたものであり、序論、第 1 章～第 4 章および結論で構成されている。

序論では、本論文の目的および意義について述べる。

第 1 章では、 β -CD の 3 種のヒドロキシル基の 1 種を選択的に修飾したモノメチル β -CD、2 種を選択的に修飾したジメチル β -CD、3 種全てを修飾したトリメチル β -CD 誘導体を合成単離し、ダンシルアミノ酸のエナンチオマー分離を CZE により検討している。その結果、第二級ヒドロキシル基をメチル化するとキラル認識能が大きく変化し、エナンチオマーの溶出順序が未修飾の場合と逆転することを見い出している。また、疎水性のかさ高い側鎖をもつダンシルアミノ酸に対して、第二級ヒドロキシル基を全てメチル化した CD 誘導体は高いキラル認識能を示すことを明らかにしている。

第 2 章では、 β -CD より空洞径の大きい γ -CD のヒドロキシル基を第 1 章と同様に選択的にメチル化し、得られた γ -CD 誘導体のキラル認識能を CZE により検討している。その結果、 β -CD の場合と同様に、第二級ヒドロキシル基をメチル化するとキラル認識能は大きく変化するが、第二級ヒドロキシル基をすべてメチル化した γ -CD 誘導体は β -CD の場合とは対照的に全くキラル認識能を示さないことを見い出している。また、3-モノメチル-および3,6-ジメチル- γ -CD は未修飾 γ -CD より高いキラル認識能を示すことを見い出している。

第 3 章では、CZE の泳動液中に尿素、メチル尿素、エチル尿素あるいは1,3-ジメチル尿素を添加すると、未修飾 β -CD の場合のみキラル認識能が顕著に向上することを見い出している。

第 4 章では、未反応スパーサーアームが残存せず、かつそのスパーサーアームに活性基をもたない方法で、未修飾 β -CD および γ -CD をシリカゲルに化学結合させた HPLC 固定相の合成に成功している。その結果、未反応スパーサーアームが残存する従来の固定化法に比べ、本法では γ -CD の固定も容易にでき、得られた固定相は高いカラム効率

や優れたエナンチオマー分離能を示すことを明らかにしている。

結論では、本研究で得られた結果をまとめている。

論文審査の結果の要旨

未修飾および化学修飾 CD は、その高い分子認識能によりキャピラリー電気泳動あるいは HPLC のキラルセクターとして、近年高い関心を集めている。しかし、従来の化学修飾 CD 誘導体は置換位置が明確に規定されず置換度も異なるものの混合物であり、位置選択的に化学修飾した CD 誘導体のキラル認識能についてはまだ検討されていない。また、これまで報告されている HPLC 用 CD 固定相には未反応スパーサーアームが残存しており、CD の認識能を有効に発現するにはこれが残存しない固定相の開発が望まれる。本論文は、未修飾およびヒドロキシル基を選択的にメチル化した β -CD および γ -CD のダンシルアミノ酸エナンチオマーに対するキラル認識能を CZE により評価した研究、ならびに未反応スパーサーアームが残存しない方法で未修飾 β -CD および γ -CD をシリカゲルに化学結合させた固定相のキラル認識能を HPLC により評価した研究の成果を記述したものであり、その結果を要約すると次のとおりである。

- 1) β -CD および γ -CD のヒドロキシル基の選択的メチル化により、キラル認識能が大きく変化することを見い出している。
- 2) β -CD の第二級ヒドロキシル基のメチル化により、エナンチオマーの溶出順序が未修飾 β -CD の場合と逆転することを見い出し、少量成分の方のエナンチオマーの正確な分析が可能であることを明らかにしている。
- 3) キラル認識能の発現に、 β -CD では必ずしも第二級ヒドロキシル基の存在は必要としないが、 γ -CD ではその存在が不可欠であることを見い出している。
- 4) 泳動液中に尿素、メチル尿素、エチル尿素あるいは 1,3-ジメチル尿素を添加することにより、未修飾 β -CD の場合のみキラル認識能が顕著に向上することを見い出している。
- 5) 未反応スパーサーアームが残存しない方法で β -CD および γ -CD をシリカゲルに容易に化学結合させる方法を確立し、このようにして得られた固定相は高いカラム効率や優れたエナンチオマー分離能を示すことを明らかにしている。

以上のように、本論文は、未修飾あるいは選択的にメチル化した β -CD および γ -CD のキラルセクターとしての評価を CZE あるいは HPLC により検討した結果から、キラル認識能が顕著に異なる CD 誘導体および CD のキラル認識能を効率よく発現するための固定化法を新たに開発したものであり、分離ならびに分析化学の進歩に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。