

Title	Studies on Complexation of Modified Carbohydrates with Chiral Cations
Author(s)	静間, 基博
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44497
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	しずまもとひろ 静間基博
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17386 号
学位授与年月日	平成 15 年 1 月 17 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	Studies on Complexation of Modified Carbohydrates with Chiral Cations (修飾糖類とキラルカチオンとの錯形成に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 戸部 義人 (副査) 教授 北山 辰樹 教授 直田 健 助教授 廣瀬 敬治 産業科学研究所助教授 澤田 正實

論文内容の要旨

キラル認識は生体内の最も基本的かつ重要な分子認識プロセスのひとつであり、有機化学の重要な研究分野のひとつである。一般にキラル化合物のキラル識別能評価の基準となる自由エネルギー差 $\Delta \Delta G_{\text{enan}}$ は、分光学的方法などにより見積もられてきた。しかしながら、それらの方法によるキラル識別能評価は操作が煩雑で多くの時間を費やす必要があり、新規キラル化合物のキラル識別能スクリーニング評価にはより簡便で迅速な方法が求められる。本論文では、修飾糖類によるキラルカチオンとのエナンチオ選択的錯形成に関する研究を中心に、新規キラルホストの開発およびその分析化学的応用について記述した。

1 章では、ホスト-ゲスト型会合体を容易に検出できる高速原子衝撃 (FAB) 質量分析法 (MS) による簡便で迅速なキラル識別能評価法について、その研究背景と基本概念について述べた。

2 章では、FABMS を用いてさまざまな完全メチル化オリゴ糖類のアミノ酸 2-プロピルエステル塩類に対するキラル識別能をスクリーニング評価することにより完全メチル化フルクトオリゴ糖類が大きな識別能を有することを見出すことができたこと、さらに FABMS で評価した結果 (3-ニトロベンジルアルコール中) と他の分光学的方法で評価した結果 (クロロホルム中) との良好な一致についての溶液会合平衡論に基づく考察などを記述した。

3 章から 5 章では、それぞれ、完全メチル化シクロフラクタン類、完全メチル化フルクトオリゴ糖類、および完全メチル化グルコオリゴ糖類のキラル識別機構を検討するために、キラルアンモニウムイオン類との錯構造を分光学的あるいは理論計算的方法により推定した結果を記述した。

6 章では、カチオンゲストとの会合サイトとしてオキシエチレン鎖を有するなど、フルクトオリゴ糖類の構造的特徴を参考にデザイン、合成した新規キラルホスト化合物のキラル識別能、および最も顕著なキラル識別能を示したホスト分子 Gal2deg を中心にそれらの錯構造について検討した結果を記述した。

7 章では、ホスト分子 Gal2deg の重水素標識エナンチオマーともう一方の非標識エナンチオマーを用いた FABMS によるキラルアンモニウムイオン類の光学純度決定への応用例について記述した。

論文審査の結果の要旨

不斉認識は生物有機化学ならびに有機合成化学の分野における重要な研究課題のひとつである。不斉認識能は分光学的方法を用いて評価できるが、それらの方法は一般に操作が煩雑で多くの時間と労力を要するため、キラル識別能を効率よくスクリーニングする方法の開発が求められていた。本論文は、このような観点から、修飾糖類によるキラルアンモニウムカチオンの不斉認識をとりあげ、新規キラルホストの設計と高速原子衝撃質量分析法を用いるキラル識別能のスクリーニング法の開発およびそれらの分析化学的応用について行った研究成果を記述したものである。

第1章では、糖の誘導体による不斉認識に関する研究、ならびに高速原子衝撃 (FAB) 質量分析法 (MS) による不斉認識能評価法について、その背景と基本概念を述べている。

第2章では、FABMS を用いてさまざまな完全メチル化オリゴ糖類のアミノ酸エステル塩類に対する不斉認識能をスクリーニング評価した結果、完全メチル化フルクトオリゴ糖類が大きな不斉認識能を有することを見出している。

第3章から第5章では、それぞれ、完全メチル化シクロフラクタン類、完全メチル化フルクトオリゴ糖類、および完全メチル化グルコオリゴ糖類のキラル識別機構を、分光学的あるいは計算化学的方法により考察した結果を記述している。

第6章では、フルクトオリゴ糖類の構造的特徴をもとに設計したキラルホスト化合物の不斉認識能のスクリーニングおよび錯体の構造について検討した結果について述べている。

第7章では、第6章において述べたホスト化合物を用いて、キラルアンモニウムイオンの光学純度が決定できることを明らかにしている。最後に、本研究のまとめと今後の展望について述べている。

以上のように本論文は、簡便かつ迅速な不斉認識能評価法の開発ならびにそれを用いる高度な不斉認識能を有する修飾糖類の合成とその応用について述べたものであり、博士 (理学) の学位論文として価値のあるものと認める。