

Design, synthesis and function of novel hosts with cooperative recognition ability

著者	Hanami Takeshi
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (B), no. 1804, 2002.3.25 Includes bibliographical references
発行年	2002
URL	http://hdl.handle.net/2241/5722

氏名(本籍)	はな 花	み 見	たけ 健	し 志(北海道)
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博乙第1804号			
学位授与年月日	平成14年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当			
審査研究科	化学研究科			
学位論文題目	Design, Synthesis and Function of Novel Hosts with Cooperative Recognition Ability (協同的認識能を持つ新規ホストの設計・合成・機能)			
主査	筑波大学教授	工学博士	鍋島達弥	
副査	筑波大学教授	工学博士	細見彰	
副査	筑波大学教授	理学博士	関口章	
副査	筑波大学教授	理学博士	木越英夫	

論文の内容の要旨

近年の分子認識の化学はその認識の対象が単純なイオンや分子から複雑な構造をもつゲストへと変わり、急速な発展を遂げつつある。このようなシステムの構築には複数の認識点を三次元的にうまく配置しなければならないので高度な分子設計の指針が必要である。こうしたホストは複雑な生理活性分子やイオン対などに対する高感度で高選択的なセンサーにつながる化合物となるため、近年こうした研究が活発に行われるようになり、優れたシステムが数多く報告されている。しかし次世代のホスト・ゲスト化学が目指す一つの方向として、外部環境に応じて機能を発現する、言い換えれば、外部からの刺激を与えることでその分子の機能を制御できる分子システムの構築が注目されている。そこで本研究では、金属イオンを外部刺激として、これの添加によって分子認識力が制御できるホストを合成することを目的に、水素結合、双極子-イオン相互作用、あるいは金属配位相互作用を利用した応答性システムの構築を検討した。その結果、イオン対認識においてカチオンおよびアニオン認識による高い協同効果をもつシステムの構築に成功した。また複数のフェノール性水酸基を相互作用部位としてもつ新規な擬クラウンエーテルを重金属イオンとの錯形成によって定量的に得る合成法の開発も達成することができた。

第一章(序論)では、これまでのホスト・ゲスト化学を概観し、すでに報告されている各種のカチオンやアニオンの人工レセプターについて述べ、ホストの分子設計の指針についてまとめている。さらにこのような分子認識能を制御する有力な手段となる、外部因子の授受によって誘起されるコンホメーション変化を利用する、いわゆるアロステリーについて述べ、人工系で協同的に分子機能を制御することの重要性を論じるとともに、本研究の意義についても言及している。

第二章では、2,6-ジアシルアミノピリジン部位を二つもち、分子のそれぞれの両端にベンゾクラウンエーテル部位を有するホストを設計し、その合成法を確立した。またこの分子は二つのジアシルアミノピリジン部位との多重水素結合によってバルビツール酸と1:1のコンプレックスを形成することや、クラウンエーテル部位によりジアンモニウム塩などのジカチオン性ゲストを認識できることを示した。

第三章では、二章で合成したホストのうち、ベンゾ18-クラウン-6エーテルをもつホストを用いて、そのジアシルアミノピリジン部位のアミドプロトンとハロゲン化物アニオンとが水素結合によって弱く結合することを見出した。一方、二つのクラウンエーテル部位がCs⁺をサンドイッチ型で補捉できることを各種スペクトルから

明らかにした。またこの時、アミドプロトンは生じた空孔の内部を向くことができるので、強い水素結合性の認識場が形成されると考えられる。実際、この認識場はアニオンを強く取り込むことが、 $^1\text{H NMR}$ 、ESI-MSによる検討から明かとなった。特に Cs^+ を添加すると、 Cl^- の取り込みの会合定数は Cs^+ がない場合に比べ45倍増大し、イオン対認識における高い協同作用を示すことがわかった。この値はこれまで知られているイオン対認識における協同効果の Cs^+ によるものの中では最も高い値である。さらにこのホスト-ゲスト錯体の構造について、 $^1\text{H NMR}$ とESI-MSを用いて詳細な検討を加えている。

第四章では、多重認識性擬環状化合物の合成を目的に、水素結合のドナー部とアクセプター部を併せもつ、これまでに報告例のない擬クラウンエーテルを設計し、合成を行った。ポリエーテルの両端にピリジン部位をもち、鎖の中央にフェノール性水酸基をもつ化合物をその前駆体を選んだ。その理由の一つは、アルコール性水酸基よりフェノール性水酸基の酸性度が高いので、より強い認識能が期待されるからである。合成は、複数のフェノール性水酸基を一度に導入できる Tandem Claisen 転位を利用した。合成した分子は Cu (I) との錯形成により目的の擬クラウンエーテルへ定量的に変換できることがわかり、新規な骨格をもつ擬マクロサイクルの合成法を確立した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

協同的認識を行う系は最近特に注目を集め、活発に研究されるようになった。しかし、ダイナミックな構造変換を利用して大きな協同効果を示す例は非常に少ない。本研究では、放射性廃棄物中のイオンとしても興味もたれている Cs^+ イオンとハロゲン化物アニオンとのイオン対を選択的にしかも強く認識するシステムの構築に成功しており、これまでで最大級の協同効果を実現している。したがってここで得られた成果は、今後のホストの分子設計にとって貴重な指針を与えるばかりではなく、精密なイオン認識やセンサーの開発にとっても極めて有用な知見となる。また本研究では、これまで全く合成例のない認識場内部にさらに別の認識点を複数もつ擬環状化合物の合成法の確立も果たしており、次世代の分子認識システムの構築につながる成果を上げている。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。