

氏名	築部浩 つくべひろし
学位の種類	理学博士
学位記番号	理博第665号
学位授与の日付	昭和56年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	多官能性オリゴマーの化学機能に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 丸山和博 教授 香月裕彦 教授 岡信三郎

### 論文内容の要旨

申請者は開環オリゴメリゼーションを用いて尿素およびチオ尿素構造を分子内にもつオリゴマーを合成し、その分子量分布が非常に狭い、八量体を中心としたオリゴマーを入手することに成功した。このオリゴマーを配位子として用いて銅錯体を作り、フェノール及びアセチレンの酸化的カップリング反応に於ける特異的作用を検討している。その結果、オリゴマー銅錯体を反応系に加えることにより、2,6-キシレノールの酸素酸化反応に於いて反応速度の著しい増加が見られ、かつ生成物に高いC-Oカップリング選択性が認められることを指摘している。末端アセチレン化合物の酸化的二量化反応に於いてもオリゴマー銅錯体は注目すべき触媒作用を示し、収率よくジイン化合物を与えることを見出している。

ついで申請者は自ら合成したオリゴマーが水素結合や配位結合のための認識部位と疎水性環境を形成し得る部分とを繰り返えし持つ事に注目し、これを合成輸送担体として用いて生体系の物質輸送膜モデルを作る試みを行っている。銅(Ⅰ)イオンと強い錯体を形成し得る能力をもつオリゴマーを含む油相膜を隔てた水相(Ⅱ)へ銅(Ⅱ)イオンを輸送し得ることを明らかにした。ここで輸送し得る金属イオンには顕著な選択性が認められることがわかった。すなわち申請者の作成したオリゴマーは銅(Ⅱ)イオン、Hg(Ⅱ)イオン、Fe(Ⅲ)イオンに対して輸送能力を示し、二価金属イオンでもNi(Ⅱ)イオン、Co(Ⅱ)イオン、Zn(Ⅱ)イオン、Cd(Ⅱ)イオンには全く輸送能力を示さぬことが明らかとなった。とくに銅(Ⅱ)イオンに対しては大きな輸送性を示す。更に申請者はオリゴマーが銅(Ⅱ)イオンと大きな錯体形成能を持つことを利用して、オリゴマー銅錯体を含む油相膜を隔てた水相(Ⅰ)から水相(Ⅱ)へ有機物アニオン、たとえばフェノラートイオン、カルボナートイオン、ホスホナートイオン、スルホナートイオンを輸送し得ることを明らかにしている。この場合無機イオンが水相(Ⅱ)から水相(Ⅰ)へ逆輸送されるが、無機イオンの濃度を水相(Ⅱ)の中に高くして反応を開始すると或る時間後には水相(Ⅱ)の中に有機アニオンが、始めの水相(Ⅰ)中のアニオン濃度よりも高濃度状態にまで水相(Ⅱ)に移動するという、いわゆる能動輸送ができることを示している。

尚、参考論文はオリゴマーの合成法、構造、金属イオンの選択抽出性などの研究で本論文の基礎をなす

ものである。

### 論文審査の結果の要旨

多官能性オリゴマーでは低分子化合物や高分子化合物に見られないある一つの特徴ある化学的機能を期待できるものと考えられ、最近特に注目をあびている分野である。申請者は官能基をもつアジリジン単量体の開環重合法を利用して、極めて分子量分布の狭い八量体オリゴマーを合成することに成功、これを用いて、種々の酵素モデル様化合物としての機能を研究している。

まずオリゴマー銅錯体の酸化触媒としての機能を研究し、フェノール類の酸化的カップリング反応、とくに2, 6-キソレノールの酸化的カップリング反応の著しい加速効果、さらにカップリング配向性に於いて注目すべき選択性があることが認められることを明らかにしている。申請者が合成したオリゴマーを用いると銅イオン(II)イオンの共存下に97%以上の選択性をもってC-Oカップリング生成物が生成する。また末端アセチレンの酸化的カップリングに於いても、オリゴマー銅錯体の添加により著しい加速効果が認められる。これらの研究結果は、分子内に或る種の配位可能な官能基の反復構造をもつオリゴマーの反応に対する特異な反応場の設定に金属イオンと共にあずかっている事を明瞭に示すものであり、一つの酵素モデル反応として注目すべき成果といえる。

申請者は更に自ら合成したオリゴマーの銅(II)イオンとの特別に強い錯体形成能に注目し、一つの生体膜イオン輸送系のモデル実験を行い、これに成功を収めている。すなわちオリゴマー分子を含む塩化メチレン溶液の油相を隔てて水相(I)と水相(II)を置き、種々の金属イオンを水相(I)に置いた場合、金属イオンの或るものだけが選択的に輸送されることを見出している。たとえば、銅(II)イオンは格別速く輸送され、水銀(II)、鉄(III)がこれに次ぎニッケル(II)、コバルト(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)イオンは全く輸送されないことを明らかにした。これは生体膜中に於ける基質選択輸送の一つのモデル反応とも見做すことができ、オリゴマーの構造と合わせ考えて重要な知見である。申請者はオリゴマーが更に銅(II)イオンととくに強い錯体形成を行うことに注目し、オリゴマー銅錯体を含む油相に隔てられた水相中の有機物アニオンが一つの水相から他の水相へと移動し得ることを明らかにし、これに伴って逆輸送される無機物アニオンの濃度を一方の水相に高くしておく、無機イオンの他の水相への輸送に伴って、有機物アニオンが他から輸送されて来て始めの水相中の濃度よりも、より高くなるという注目すべき成果を得ている。いわゆるこれは能動輸送といわれるもので、生体膜を通した種々の基質の取込み機能の一つのモデル系を設計したのもとして高く評価すべきものである。これらの研究は広く世界の斯界の研究者達から注目されているものであり、この分野の先導的研究ということが出来る。なお参考論文は本研究の基礎をなすものであり、他方協同研究者も本論文の基礎になる論文が学位申請のために用いられることを了承していることを確認した。

よって本申請論文は理学博士の称号を与えられる十分な内容をもつものと認めた。