

氏名	え ま 正 ^{ただし} 依 馬 正
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1385 号
学位授与の日付	平 成 6 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 合 成 化 学 専 攻
学位論文題目	Physicochemical Studies of Molecular Recognition Using Functionalized Porphyrins (修飾ポルフィリンを用いる分子認識の物理化学的研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 生 越 久 靖 教 授 伊 藤 嘉 彦 教 授 砂 本 順 三

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、多官能性修飾ポルフィリンをホスト分子として用いた多点分子認識に関する物理化学的研究をまとめたものであり、緒論及び本論5章からなっている。

緒論では、本研究の目的と意義ならびに内容についての概略が述べられている。

第一章では、二官能性ポルフィリンのアミノ酸エステルに対する二点認識プロセスを三種類の分光法を用いて検出し、熱力学的観点からも検討を加えている。ポルフィリンホストは種々の脂肪族アミノ酸エステルにたいして選択性を示したが、これは水素結合自由エネルギーの大きさに差があることから生じていることを示し、アミノ酸エステルの構造の自由度が関係していると提案している。実際、このアミノ酸エステルのコンフォメーション変化は誘起CDスペクトルにより検出している。アミノ酸エステルを一点認識しただけではポルフィリンへの誘起CD効果は小さいが、二点認識した際は分裂型のCDがポルフィリンのSoret領域に誘起されることを見いだしている。

第二章では、第一章で観測されたホスト・ゲスト錯体の誘起CD及びそれに関連してヘム酵素の誘起CDの誘起メカニズムに関する理論的考察を行っている。特に前者のホストゲスト錯体に関しては、ポルフィリンの電気遷移モーメントと、水素結合により配向が固定されたアミノ酸エステルの電気遷移モーメント及び磁気遷移モーメントがカップリングしたためにCDが誘起されたという結論を分子軌道計算により得ている。一般にCDスペクトルの符号や形は発色団の配向性に大きく依存するので、CDスペクトルは分子認識様式を知る上で有用な分光法となり得ることが理論と実験から示されている。

第三章では、第一章の二点認識システムを更に発展させて三点不斉認識システムへの展開を図るために、三官能性ポルフィリンホスト分子の設計と合成を行っている。設計された三官能性キラルポルフィリンは対称性が低いために、それを選択的に合成するための特別な合成法を開発している。特に、二種類のジピロメタンを縮合させることにより非対称ポルフィリンの選択的合成に成功している。

第四章では、第三章で合成したキラルホストの不斉アミノ酸エステルに対する不斉認識能と不斉認識メカニズムを検討している。電子スペクトルを用いてホスト・ゲスト間の相互作用を検出し、そこから求めた会合定数の比較から錯体形成時の不斉選択性を確認している。更に、相互作用点の一部を欠いた参照ホストを使った同様の実験から、不斉認識プロセスが配位結合と水素結合と立体反発（または水素結合）による協同的な三重の相互作用からなることを示し、会合の全体の自由エネルギー変化を、各相互作用の寄与に分離評価することに成功している。

第五章では、水溶性ポルフィリンホストを合成し、水中における分子認識を研究している。この水溶性ホスト分子は種々の芳香族ゲスト分子に対して π πスタッキング相互作用と静電相互作用により結合していることを、電子スペクトルとNMRによる滴定実験及び分子軌道計算の結果明らかにしている。また静的な分子認識を動的な機能へ結び付ける試みとして、ホスト・ゲスト錯体形成が、ポルフィリンキャビティへの亜鉛挿入反応に与える効果を速度論的見地から検討している。

論文審査の結果の要旨

生体分子の特異な分子認識機能を分子レベルで解明するためにさまざまな研究アプローチがなされている。有機化学及び物理化学の立場からはモデル化合物を用いた研究の進展が期待されている。本論文は、ポルフィリンに認識基を導入した多官能性ポルフィリンを合成し、多点相互作用に基づく分子認識を物理化学的に研究して得た知見をまとめたものであり、その主な成果は、以下のとおりである。

1. 二官能性ホストによるアミノ酸エステルのコンフォメーション変化を伴う二点認識プロセスを熱力学的に研究し、柔軟な構造を持つ分子の認識の特徴の一端を明らかにすると同時に、そのコンフォメーション変化を誘起円二色性(CD)スペクトルによって感度良く検出できることを見いだした。
2. CDスペクトルの誘起メカニズムを分子軌道計算から明らかにし、CDスペクトルが分子認識様式を検出する有力な分光法となりうるだけでなく、天然ヘム蛋白質の誘起CDの機構の解明に示唆を与えている。
3. 多点相互作用による精密分子認識への展開を図るために、3点認識可能な新規不斉ホスト分子を合成した。非対称ポルフィリンの選択的合成法の開発にも成功し、不斉ホスト分子がアミノ酸エステルに対して不斉認識能を有することを示し、不斉認識過程の自由エネルギー変化に対する各相互作用点の寄与を定量的に評価する試みに初めて成功した。
4. 水中における分子認識及びホスト・ゲスト錯体形成に伴う反応加速効果についても修飾ポルフィリンを用いた系で検討し、興味深い知見を得ている。

以上、本論文は、修飾ポルフィリンを合成し、多点相互作用に基づく多重分子認識過程を熱力学及び分光学的手法を用いて明らかにすると共に、動的な分子認識を機能発現に結びつける試みに成功しており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成6年3月4日論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。