

氏 名 ^や ^き ^{しげ} ^{ゆき}
八 木 繁 幸
学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
学 位 記 番 号 論 工 博 第 3468 号
学位授与の日付 平 成 11 年 9 月 24 日
学位授与の要件 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目 Studies of Chiral Signal Transmission from Point Chirality to Helical Chirality in Linear Tetrapyrroles
(非環状テトラピロール類における中心性不斉とらせん型不斉間の不斉情報伝達に関する研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 北 川 進 教 授 吉 田 潤 一 教 授 森 島 績

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、非環状テトラピロール類であるビリン誘導体のらせん不斉の制御に関する研究成果を記述したもので、序文および5章から構成されている。

第一章では、分子間相互作用による情報の伝達や情報の増幅を達成するための超分子系の構築のための基礎的な知見を得るための探索研究の結果を述べている。ここでは、分子の不斉を情報と見なして、異なる種類の不斉の間で、効率の良い不斉誘起の起こる系を実現することを目的として、中心性不斉をもつゲスト分子とらせん不斉をもつホスト分子との錯形成による不斉誘起を検討している。らせん不斉をもつホスト分子としてはビリン亜鉛錯体を用い、アミノ酸誘導体、アミンに対する錯形成能、これらの光学活性分子による不斉誘起を、円偏光二色性スペクトル、核磁気共鳴スペクトル等によって検討し、末端にアルキル基を有するビリン亜鉛錯体が高い不斉誘起を示すことを見いだしている。また、中心性不斉を有する光学活性なゲスト分子としては、芳香族アミノ酸エステル、および、エステル側鎖を有するアミノ酸エステルが効率よく不斉を誘起することを見いだしている。分子間相互作用を利用した不斉誘起がホスト、ゲストの周辺置換基の極性によって制御できることを明らかにしている。

第二章では、第一章で見いだされた中心性不斉によるらせん不斉の不斉誘起のメカニズムを明らかにするために、らせん末端の置換基の極性をいくつか変換したビリン亜鉛錯体を合成し、錯形成に伴う核磁気共鳴スペクトルの化学シフト値の変化、分子軌道計算などの結果を合わせて、アミノ酸エステルの不斉炭素に結合しているそれぞれの置換基とビリン誘導体の各ピロール環との相対的な位置関係を特定している。特に、アミノ酸エステル分子のエステル基とビリン芳香環との双極子反発や、アミノ酸エステル分子の側鎖の芳香族環とビリン誘導体のピロール環のスタッキング相互作用が、不斉誘起に重要な役割を果たすことを明らかにしている。これらの結果により、中心性不斉かららせん不斉への情報伝達系の設計指針を得ている。

第三章では、ビリン亜鉛錯体のらせん反転のコンフォメーション変化の速度に関する検討を行っている。第一章、第二章で検討した不斉誘起の系は、動的な平衡系であり、この各ステップの速度を明らかにすることにより、アロステリック酵素などのコンフォメーション変化を伴う情報処理系の理解にも役立つと思われる。ここでは、核磁気共鳴スペクトルを用いて、ビリン亜鉛錯体のらせんの反転の速度や、活性化パラメーターなどを見積もり、らせんの反転速度がアミンなどの添加により加速されることを見いだしている。アミンの触媒効果は、らせん反転の遷移状態をアミンのルイス塩基性によって電子的に安定化するためであることを示している。また、らせん反転の速度のアミン濃度依存性から、らせんの反転のメカニズムとして、アミンが1分子関与するメカニズムとアミンが2分子関与するメカニズムを提案している。

第四章では、らせん不斉をらせんの側面から制御するという戦略によって、ビリン亜鉛錯体の末端に不斉炭素をもつ官能基を導入した分子を種々合成し、らせん不斉誘起の効率を検討している。その結果、不斉炭素上に芳香族置換基と、適当な

大きさの脂肪族置換基をもつ誘導体で、らせん不斉を鏡像体過剰率で 95% 以上に制御することに成功している。アルキル基とピロールとの近接相互作用が不斉誘起の効率に大きく影響することを示している。

第五章では、さらに効率の良いらせん不斉の実現を目指して、ビリン亜鉛錯体の 2 量体を新規に合成している。剛直な構造をもつキラルなスペーサーであるトランスシクロヘキサジオールをもちいることによって、らせん不斉の鏡像体過剰率をほぼ 100% に制御できることを見いだしている。この不斉制御には、スペーサーの中心性不斉からのらせん不斉誘起以外に、らせん-らせん間の相互作用、亜鉛による構造の固定効果も重要な役割を果たすことが明らかにされている。これにより、らせん反転が起こらない強固な構造をもった不斉分子の構築に成功している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、非環状テトラピロール類であるビリン誘導体のらせん不斉の制御に関する研究結果をまとめたもので、得られた主な成果は次の通りである。

1. 種々の構造のビリン亜鉛錯体を合成し、アミノ酸誘導体、アミンに対する分子認識能、これらの光学活性分子による不斉誘起を検討し、末端にアルキル基を有するビリン亜鉛錯体と芳香族アミノ酸エステルの組み合わせが高い不斉誘起を示すことを見いだした。また、この高い不斉誘起は、ゲストのエステル基とビリンとの双極子反発、ゲストの芳香環とビリンとのスタッキング相互作用などによって支配されることを示し、中心性不斉かららせん不斉への情報伝達系の分子設計の指針を得た。

2. 動的核磁気共鳴スペクトル法を用いて、ビリン亜鉛錯体のらせんの反転の速度を見積もることに成功し、アミンなどの添加により反転速度が加速されることを見いだすなど、上で述べた不斉誘起の動的な側面を明らかにし、らせん反転のメカニズムを提案した。

3. 中心性不斉をらせんの側面から相互作用させる方針に基づき、ビリン亜鉛錯体の末端に不斉炭素をもつ官能基を導入することによって、らせん不斉を鏡像体過剰率で 95% 以上に制御することに成功した。

4. ビリン亜鉛錯体を光学活性なスペーサーで連結した 2 量体を新規に合成し、中心性不斉とらせん不斉との相互作用に加えて、らせん不斉間の相互作用も利用して、らせん不斉の鏡像体過剰率をほぼ 100% に制御すると共に、らせん反転が起こらない強固な構造をもった不斉分子の構築に成功した。

以上、本論文は、分子レベルでの情報伝達系モデルとして、新しい不斉の制御方法を述べたものであり、学術上、實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のあるものと認める。また、平成 11 年 8 月 19 日、論文内容とそれに関連した事項について、試問を行った結果、合格と認めた。