

氏名(本籍)	はし ぐち あき ひろ 橋 口 彰 裕 (静 岡 県)
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	博 甲 第 2853 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1項該当
審査研究科	化学研究科
学位論文題目	Synthesis of Novel Metallo-Hosts and Regulation of Their Function (新規メタロホストの合成とその機能制御)
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

大環状化合物に複数の機能因子を導入した高機能性ホストが近年、注目を集め活発な研究が行われている。その中でも金属イオンを有する大環状化合物はメタロホストとして、その錯体部に由来する特異な分子認識能や触媒作用が期待される興味深いホストである。また配位結合は、これを利用した認識能の制御系も報告されるなど、超分子化学におけるその重要性が強く認識されるようになった。そこで本研究ではビピリジン銅錯体の特性に着目し、これを活かした分子機能の発現とその制御ができるシステムの構築と、クライゼン転位反応を利用した新規なシッフ塩基を含む大環状化合物の合成を行った。

これまで報告されている主要なホスト分子を概観し、メタロホストの重要性について論じた第一章に続き、第二章では、人工系において金属イオンを調節因子とするアロステリックな分子認識を行うメタロホストシステムを構築した。このメタロホストの前駆体は二つのビスフェノールA部、二つのビピリジン部、および一つのアンモニウム部をもつ分子で、Cu (I) と錯形成して擬シクロファンを与える。この分子となることでFMN (フラビンモノヌクレオチド) に対する認識能が著しく向上することが溶媒抽出や液膜間輸送実験から明らかとなった。

さて生体内においては分子レベルでの種々の情報の伝達が巧みに行われ、生命維持に重要な役割を果たしている。このような情報伝達を人工の分子でも実現することができれば、その分子がおかれた環境に呼応して機能を発現する、いわゆる知的分子を構築することができる。そこで第三章では特に不斉情報に着目して、その伝達をコントロールできるシステムを設計・合成した。合成したホストは一つのビナフチル部、二つのポリエーテル部、二つのビピリジン部を有する化合物で、Cu (I) と1:1で錯形成し、擬クラウンエーテルを定量的に生成することが各種スペクトルから示された。このときビピリジンCu (I) 錯体部は $\Delta$ と $\Lambda$ の二つの構造をとることができるため二つのジアステレオマーの生成が可能である。<sup>1</sup>H NMRの測定より、この異性体比はほぼ1:1であることが示された。しかし、ここにナトリウムイオンを添加すると、ビナフチル部位の不斉構造が反映されてほぼ $\Delta$ 体だけとなった。これはナトリウムイオンが擬クラウンエーテルの空孔に取り込まれたために分子構造が剛直になり、ビナフチル部位の不斉構造によって銅錯体部の構造が規制されたためであることが各種の分光学的測定から支持された。つまりこの現象は不斉情報がアキラルな因子によってコントロールされて、これまでにない新しい不斉構造の制御が起こったことを示している。

第四章では同じメタロホストを用いて、これがトリプトファンおよびその誘導体のホストとなることを見いだ

した。この認識は複数の相互作用が協同的に働いた多重認識型であるので、このシステムはCu (I) が調節因子として作用するアロステリックシステムだと考えることもできる。

第五章では、その金属錯体が種々の触媒部位や分子集積体の構成ユニットとして注目されているシッフ塩基を錯体部位としてもつホストのクライゼン転位反応を利用した新規合成法を開発した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

配位結合を利用したホストの構築は共有結合を用いたそれと比べて合成的な簡便性と、導入した金属部位を触媒点や新たな認識点として利用できる点、さらにはナノスケールの分子構築体への発展などから近年非常に注目を集めている。本研究は、複雑な生理活性物質を多重認識によって補促するメタロホストで、しかも外部因子によってその機能を制御できるアロステリックホストの合成を達成している。さらに、これまでに実現が困難とされていたアキラルな因子による不斉情報の伝達系の構築にも成功しており、高い独創性を有した研究である。このように本研究はホスト-ゲスト化学における新しい概念と方法論を提案し、学術面で大きな貢献をしている。また、生理活性物質のセンサーや外部刺激応答性の知的分子の構築、ドラッグデリバリーシステムや多様な機能性材料の開発など多岐にわたる応用の観点からも意義深い。

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。