氏　名	泉（いずみ）　順一郎（じゅんいちろう）
学位(専攻分野)	博　士　（工　学）
学位記番号	博　甲　第　155　号
学位授与の日付	平成 10 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 号第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 機能科学専攻
学位論文題目	**Molecularly Imprinted Polymeric Membranes for Optical Resolution**
審査委員	(主査) 教授 北尾敏男
	教授 村上　章　教授 田中信男　助教授 吉川正和

論文内容の要旨

学位申請論文は、典型的な光学異性体として知られるα-アミノ酸の光学分割機能を有する高分子膜の調製とその評価について述べており、序論及び結論を含めて 8 章から構成されている。

序章では、アミノ酸ラセミ混合物の光学分割を目的として、今日までに行われてきた膜に関する研究についてその長短を比較検討するとともに、より容易に光学分離膜を得る新規な方法を提案している。すなわち、特定の絶対配置を持つα-アミノ酸に対してのみホストしての役割を果たす構造を持つオリゴペプチドを側鎖に導入した膜素材高分子を合成し、製膜過程において分離の対象となるα-アミノ酸をインプリントすることにより、光学分割膜を調製し得る可能性があることを示唆している。第 1 章では、膜の調製について述べている。側鎖に特定のテトラペプチド誘導体を導入した高分子と、分離の対象となるα-アミノ酸、さらには膜基材となる copoly (acrylonitrile-styrene)を THF 溶液とし、ガラスシャーレ中にキャストし乾燥した後、メタノールによりα-アミノ酸を除去することにより、目的とする膜が得られることを明らかにしている。第 2 章では、(L-Asp-L-Ile-L-Asp-L-Glu)なる配列を有するテトラペプチド誘導体を、不斉認識部位構成要素とする高分子に対する、アミノ酸ラセミ混合物の吸着選択性について詳細な検討を試み、インプリントされたアミノ酸と絶対配置が異なるアミノ酸は吸着され難いことを明らかにし、光学分割膜材料となり得る可能性を示唆している。第 3 章では、このようにして導入された不斉認識部位を有する膜による、アミノ酸ラセミ混合物の透析について検討している。駆動力として、電位差を用いた場合にも、濃度勾配を利用した場合と同様に、優れた光学分割能を示すことを見出している。第 4 章では、この結果をさらに発展させている。(D-Asp-D-Leu-D-Asp-D-Glu)誘導体およびそのキラル異性体(L-Asp-L-Leu-L-Asp-L-Glu)誘導体シークェンスを有する高分子膜が、期待通りの分子認識能を備えていることを確認した上で、これらを併用した 2 方向電気透析法により、アミノ酸ラセミ混合物を一挙にD－L分割し得たと述べている。第 5 章および第 6 章では、膜材料高分子として、部分アセテート化セルローズおよびポリスルホンを用い、これにゲストとして、α-アミノ酸をインプリントすることにより得た膜の光学分離能について、詳細な検討を試みている。その結果から、膜材料としての高分子の化学構造に配慮するならば、高分子そのものがホストの役割を担い、ゲスト分子に対する認識能を導入し得ることを明らかにしている。

これらの研究成果は以下の学術誌に既に掲載されるか、現在印刷中である。

1. M. Yoshikawa, J. Izumi, and T. Kitao

Enantioselective Electrodialysis of N-α-Acetyltryptophans through Molecularly Imprinted Polymeric Membranes; ***Chem. Lett.***, 611(1996)

2. M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Kitao, and S. Sakamoto;
Molecularly Imprinted Polymeric Membranes Containing DIDE Derivatives for Optical Resolution of Amino Acids; ***Macromolecules***, 29, 8197(1996)

3. M. Yoshikawa, J. Izumi, and T. Kitao;
Enantioselective Electrodialysis of Amino Acids with Charged Polar Side Chains through Molecularly Imprinted Polymeric Membranes Containing DIDE Derivatives; ***Polym. J.***, 29, 205(1997)

4. J. Izumi, M. Yoshikawa, and T. Kitao;
Enantioselective Permeation of Racemic Glutamic Acid through Alternative Molecularly Imprinted Cellulose Acetate Membranes; ***Maku(Membrane)***, 22, 149(1997)

5. M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Kitao, and S. Sakamoto;
Alternative Molecularly Imprinted Polymeric Membranes from a Tetrapeptide Residue Consisting of D- and L-Amino Acids;
Macromol. Rapid Commun., 18, 761 (1997)

6. M. Yoshikawa, J. Izumi, and T. Kitao;
Alternative Molecular Imprinting, –A Facile Way to Introduce Chiral Recognition Site–; React. Funct. Polym., in press.

7. M. Yoshikawa, J. Izumi, T. Ooi, T. Kitao, M. Guiver, and G. P. Roberson;
Carboxylated Polysulfone Membranes Having a Chiral Resolution Site Introduced by Alternative Molecular Imprinting Technique;
Polym. Bull., 40, 517 (1998)

論文審査の結果の要旨

学位申請論文に述べられている研究成果は、申請者らが新規に考案し「簡易インプリント法」と命名した手法により調製した膜についてなされたものであり、この膜がα-アミノ酸ラセミ混合物の光学分割に、極めて有効であることが証明されている。

高分子の側鎖に導入されたテトラペプチド誘導体にα-アミノ酸を作用させ、両者間の相互作用エネルギーが最小になるように、前者のコンフォメーションを固定することにより、不斉認識部位を構築することから研究は始められている。濃度勾配若しくは電位差を駆動力として、種々のアミノ酸ラセミ混合物の光学分割を試み、極めて高効率に分割し得ることを見出している。

一方、膜材料高分子に関しては、側鎖にオリゴペプチド誘導体を有する高分子から研究を開始しているが、実用化を目指すという観点から、酢酸セルローズやポリスルフォンについても検討を重ね、これらの既に実用化されている高分子にも簡易インプリント法が適用し得ることを明らかにしている。これら一連の研究成果により、α-アミノ酸の選択分離のための分子認識部位の形成には、ホストとなる高分子の化学構造よりも、インプリントされるゲスト分子がより重要な役割を果たしていることを示唆している。

さらに、この論文では膜の性能評価についても極めて慎重に検討している。先ず、簡易インプリント法を適用して調製した高分子膜への、アミノ酸ラセミ混合物の吸着挙動を詳細に検討することにより、膜中への選択溶解性とアミノ酸の絶対配置との関係を明らかにした後、この膜を分離膜として使用することにより、全分離係数に占める溶解度係数と透過係数との関係を明らかにしている。このように膜の性能を確かなものとした上で、透過のための駆動力として、濃度勾配のみではなく電位差を利用することにより、より優れた分離システムとなり得ることを見出している。