The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	DESIGN AND CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS FROM CINNAMIC ACID DERIVATIVES OF CYCLODEXTRINS
Author(s)	宮内, 雅彦
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45652
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　宮内雅彦（みやうち まさひこ）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　19239　号

学位授与年月日　平成17年3月25日

学位授与の要件　学位規則第4条第1項該当

理学研究科高分子科学専攻

学位論文名　DESIGN AND CONSTRUCTION OF SUPRAMOLECULAR POLYMERS FROM CINNAMIC ACID DERIVATIVES OF CYCLODEXTRINS
（シクロデキストリンの桂皮酸誘導体による超分子ポリマーの設計と構築）

論文審査委員　（主査）
教　授　原田　明

（副査）
教　授　上山　憲一　　教　授　中川　敦史

論文内容の要旨

生体系では、分子が特異的な相互作用により超分子構造体を構築し、さらに複合化、組織化することでより高次の超分子構造体を形成している。また、外部刺激等により分子レベルでその超分子構造が制御されることで、生体内における各器官が機能を果たしている。人工系でこのような高次の超分子構造体を構築し、生体系のシステムを化学の観点から解明するためには、シクロデキストリン（CD）の環状構造と包接錯体形成能を利用し、一置換修飾 CD による自己組織化を生体系モデルとしたアプローチ方法が、より簡単、迅速であると考えられる。ホストである CD にゲストとなる置換基を導入した一置換修飾 CD を構成単位とする超分子ポリマーを検討した場合、その構成単位は、置換基が自らの CD 空洞内に取り込まれる分子内包接錯体と、他の CD 空洞内に取り込まれる分子間包接錯体とを形成しうる。これまでに合成された一置換修飾 CD の報告では、分子内包接錯体を形成したものがほとんどであった。当研究室では、桂皮酸をα-CD の6位にエステル結合で導入した一置換修飾 CD が水溶液中で分子間包接錯体を形成していることを見出し、さらにストッパーを導入することによって環状3量体の［2］ロタキサンの合成に成功している。シクロデキストリンに対する桂皮酸の導入位置を6位から3位に変えた修飾 CD を合成し、検討を行った結果、水溶液中で高濃度条件下、約 10 量体の超分子ポリマーが形成されていることを見出した。さらに、形成している超分子ポリマーにストッパーを導入することにより、これまでにない新規なポリ［2］ロタキサンを合成することに成功した。

また、置換基である桂皮酸の先端に ^{t}Boc 基を導入した修飾α-CD を合成し、検討を行った結果、低濃度条件下でも安定な超分子ポリマーを形成していることが分かった。さらに、形成している超分子ポリマーの構造を解析した結果、螺旋構造を有していることが分かり、また、超分子ポリマー形成は協同的に起こっていることも示唆された。また、桂皮酸の先端を芳香環で伸張した修飾α-CD では、水溶液中で濃度によって包接部位が移動し、超分子ポリマー中のモノマー間が伸縮していることが分かった。

一方、桂皮酸の先端に ^{t}Boc 基を導入した修飾β-CD を合成した結果、水溶液中にて分子内包接錯体を形成していることが分かった。この修飾 CD にアダマンタン修飾α-CD を添加した結果、アダマンタン部位が競争的にβ-CD 空洞内に包接され、また、水中に露出した ^{t}Boc 桂皮酸部位がα-CD 部位に包接されることを見出した。その結果、水

溶液中、高濃度においてα-CDとβ-CDが交互に並んだ超分子ポリマーを形成させることに成功した。

さらに4－アミノ桂皮酸修飾β-CDの置換基部分にα-CDを包接させ、ストッパーを添加することによってβ-CDがストッパーの一つとなった［2］ロタキサンの合成に成功し、分子間でストッパー同士の包接により、これまでにない［2］ロタキサンによる超分子ポリマーを形成させることにも成功した。

論文審査の結果の要旨

従来、高分子はその構造単位が共有結合で結合した大きな分子を意味していた。しかし、生体系では構造単位が非共有結合で結合した超分子ポリマーがその構造形成や機能の発現に重要な役割を果たしている。最近、合成により超分子ポリマーを実現しようという研究がはじまっている。例えば水素結合による超分子ポリマー形成や金属の配位を利用した超分子ポリマーの構築であるが、より明確な構造を構築するためには相補的な構造を有する分子認識を利用した超分子ポリマーの構築であろう。

本論文はグルコースの環状分子であるシクロデキストリンに桂皮酸を結合させ、様々な新規超分子ポリマーを合成し、その構造について検討した論文である。まず、シクロデキストリンに桂皮酸をアミド結合で結合したところ、環状の2量体を形成することを見いだした。また、シクロデキストリンの環の反対側に桂皮酸を結合したところ、10量体以上の長い超分子ポリマーが形成されることを見いだした。さらに桂皮酸に疎水性基を結合すると、低い濃度でより大きな超分子ポリマーが得られることを証明した。また、この超分子ポリマーが左巻きのらせん構造をとることを見いだした。さらに、小さなα－シクロデキストリンに大きな置換基を導入し、より大きなβ－シクロデキストリンに小さな置換基を導入して、大きなシクロデキストリンと小さなシクロデキストリンが交互にならんだ超分子ポリマーが形成させることに成功した。また、軸状分子の両端にβ－シクロデキストリンとゲスト分子を結合し、α－シクロデキストリンを閉じ込めたロタキサン分子が水中で結合し、超分子ポリマーを形成することを見いだした。これらの発見は世界で初めてのものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。