

Title	RECOGNITION OF CINNAMOYL CYCLODEXTRIN DERIVATIVES : INCLUSION PROPERTIES, STRUCTURES, AND INETICS
Author(s)	宮脇, 敦久
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/49732">https://hdl.handle.net/11094/49732</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	宮脇敦久
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第22702号
学位授与年月日	平成21年3月24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	RECOGNITION OF CINNAMOYL CYCLODEXTRIN DERIVATIVES : INCLUSION PROPERTIES, STRUCTURES, AND KINETICS (桂皮酸誘導体を修飾したシクロデキストリンの分子認識機構：包接特性、構造、および速度論についての研究)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 教授 佐藤 尚弘 教授 井上 佳久

## 論文内容の要旨

生体系では分子同士が特異的な相互作用から超分子を形成し、さらに自己組織化が進むことによって、明確な構造を有する超分子構造体を形成し、様々な機能を発現する。このような超分子構造体の形成メカニズムを理解し、生体系のシステムを化学の観点から解明することは極めて重要である。本研究では明確な構造を有する超分子構造体を生体環境である水中で構築することを目的として、水溶性と分子認識能を持ち合わせるシクロデキストリン(CD)を基材とした超分子構造体の構築に取り組んだ。CDによる包接錯体形成能、分子選択能を利用し、一置換修飾CDの自己組織化を用いるアプローチ方法がより迅速かつ独創的であると考え、超分子構造体の構成単位として一置換修飾CDを用いた。本博士論文ではCDのゲスト部位として、分子間包接錯体の形成に不可欠な疎水性と剛直性、ホスト分子である $\alpha$ -CDの空洞サイズに適した構造を持ち合わせた桂皮酸誘導体を選択し、 $\alpha$ -CDに導入後、水中で形成される超分子構造ならび形成のメカニズムについて検討した。第2章では1つのCDに2つのゲスト部位を導入した枝分かれ構造を持つ修飾CDを合成し、ハイパーブランチ型の超分子ポリマーの構築を行った。直鎖上の超分子ポリマーと混合することで、超分子ポリマーの粘度は飛躍的に上昇することが示された。また、高濃度下では曳糸性を示し、溶媒を除くことでファイバーの形成が可能であった。第3章では、反応系の溶媒や基質の導入ステップを変えることで、構成単位は同じであるが構造が異なる超分子構造体が形成されることを示した。水中でアダマンタンカルボン酸を導入した場合、桂皮酸部位がCDに連続的に包接され、アダマンタン部位がかさ高いストッパー分子として機能したポリ[2]ロタキサンが形成される一方、DMF中で反応した場合は修飾CD単量体として存在することが分かった。この修飾CDはゲスト部位である桂皮酸部位がアダマンタンによって塞がれているため、水中において会合体を形成しないことが予測される。しかし水中において、アダマンタン部位を包接した分子間会合体が形成されることが示された。第4章では

位にアダマンタンを導入したシス桂皮酸を置換基とした修飾CDを合成し、水中で形成する超分子構造について検討した。アダマンタンは $\alpha$ -CDの空洞に対して十分かさ高い分子であることがこれまでに報告されている。そのため、上記の様な修飾CDを設計した場合、アダマンタン部位が包接部位として機能した分子間会合体が形成されることが予測される。しかし、超分子構造について解析を行った結果、シス桂皮酸部位は $\alpha$ -CDに包接され、アダマンタン部位は狭い方の口に位置した分子内会合体を形成することが示された。この予想外の結果について、詳細な検討

を行ったところ、 $\alpha$ -CD に置換基を導入したことによって、置換基を導入したグルコピラノースがアルトピラノースに変化し、アダマンタン部位は CD の空洞を通過することが出来たと考えられる。 $\alpha$ -CD の空洞に対してかさ高い分子として広く用いられているアダマンタンが一カ所の修飾によって、空洞を通過できるのは非常に興味深い結果である。第 5 章ではこの自己包接錯体の形成挙動について、アダマンタン以外の官能基を  $p$ -位に導入し、さまざまな誘導体で検討した。 $p$ -位の構造によって自己包接錯体の形成や形成速度に依存性があることが示された。

## 論文審査の結果の要旨

本論文はグルコースの環状のポリマーであるシクロデキストリンを用いて繊維状の分子集合体やフィルム、さらにはゲート構造を有するナノメータサイズの空孔を設計し、構築したものである。

まず、シクロデキストリンに種々のゲスト分子を結合したところ、溶液中で超分子ポリマーを形成したが、そのままでは水溶液中ではすぐにばらばらになる。そこでさらにシクロデキストリンに長いゲスト分子を付与したり、複数のゲスト分子を付与したところ、さらに長い超分子ポリマーが形成され、溶液は粘度の高い液体となった。これを引き伸ばすことにより、繊維状の物質が得られ、さらに液体を乾燥することによってフィルムを得ることが出来た。これらの繊維やフィルムはこれまでの共有結合だけからできた合成繊維やフィルムとは異なり、弱い分子間相互作用が共同的に機能して得られた珍しい繊維やフィルムである。これらは自己修復性を有する繊維やフィルムとして使用できる可能性があり、大変ユニークなものである。

論文の後半部分ではシクロデキストリンにスチルベンという芳香環を結合することにより、環状の分子集合体が形成されたり、分子間での集合体が形成されることを見出している。この分子に紫外光を照射すると、細長いトランスから曲がった形のシス体に変換し、そのために新たな分子種や分子集合体が形成されることを発見している。一つは分子間での分子集合体であるが、もう一つは分子内での取り込みである。興味あることにゲスト分子にかさ高い置換基を結合すると、本来シクロデキストリンの空洞を通り抜けることができない分子が、シクロデキストリンの空洞を突き抜けることをみいだした。この現象を詳細に検討したところ、シクロデキストリンにゲスト分子を結合させる際、1つのグルコース環が形を変え、別の糖に変換していることをみいだした。そのためにシクロデキストリンの空洞がわずかに大きくなり、これまでシクロデキストリンの空洞を通り抜けることができなかった分子が通り抜けることができるようになったと考えられる。

この現象をさらに動力学的に検討し、大きな分子がシクロデキストリンを通り抜けることを解明した。このように本論文はシクロデキストリン誘導体でのこれまでの常識を覆し、これまでに実在しなかった新しい分子集合体を実現したこと、またこれまでに実現できなかったゲート構造を有するナノ空間の実現に成功した。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。