



Title	Effect of Substituents at 2-O or 6-O Position on Guest Inclusion and Supramolecular Assembly Formation by Cyclodextrins in Organic Solvents
Author(s)	Kalaw, Mansilungan Justine
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/89598
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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

Abstract of Thesis

Name (KALAW JUSTINE MANSILUNGAN)

Title

Effect of Substituents at 2-*O* or 6-*O* Position on Guest Inclusion and Supramolecular Assembly Formation by Cyclodextrins in Organic Solvents (有機溶媒中でのシクロデキストリンによるゲスト包接と超分子集合体形成に及ぼす2位あるいは6位置換基の効果)

Abstract of Thesis

Cyclodextrins (CDs) have been the forefront of supramolecular studies due to their wide availability, unique guest inclusion ability, and self-assembling properties. Due to their unique chemical structure which consists of hydrophilic rims and hydrophobic cavity, CDs have been used for inclusion complex formation with guests in aqueous solutions via hydrophobic or van der Waals interactions, and supramolecular assembly via intermolecular hydrogen-bonding. However, their applications have been limited to water and several kinds of polar organic solvents because of their poor solubility in organic solvents and strong competition with organic solvents for the guest inclusion within the CD cavity. In this study, CDs having various substituents at the 2-*O* or 6-*O* position were designed to realize the effective guest inclusion and supramolecular assembly formation by CDs in organic solvents.

In chapter 1, 6-*O*-*tert*-butyldimethylsilylated β -CD (TBDMS- β -CD) bearing various aromatic substitutions at the 2-*O* position were synthesized to achieve stronger inclusion ability with aromatic guests. The aromatic substituents were found to enhance the guest inclusion through cooperative guest binding by the substituent and the CD cavity. The presence of aromatic substituents caused an up to 100-fold increase in inclusion abilities toward pyrene in nonpolar solvents.

In chapter 2, the presence of methyl substituents at the 2-*O* position of α -CD resulted in the regulation of the CD self-assembly due to steric hindrances imposed by the methyl groups. This resulted in the exclusive formation of the head-to-tail channel assembly regardless of the solvent or temperature used. The crystal of the 2-Me- α -CD-benzene inclusion complex grows epitaxially on a highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) substrate to form vertically oriented hexagonal microrods onto it. The interaction between the benzene guest and the HOPG surface was found to play an important role in this epitaxial growth.

In chapter 3, the methyl groups at the 2-*O* position of β -CD weakened their head-to-head interactions by blocking the hydrogen-bonding interactions of the secondary hydroxyl groups that resulted in facile assembly mode transitions promoted by external stimuli. This led to CD structure formation with a variety of molecular assemblies including cage and channel type ones depending on preparation conditions such as solvent, temperature, and substrate.

In chapter 4, the methyl groups at the 6-*O* position of β -CD restricted the tail-to-tail interactions but retained the strong head-to-head hydrogen-bonding interactions. This resulted in the formation and control of unique supramolecular structures based on inclusion complexes with various guest solvents.

The modification of CDs with several substituents at the 2-*O* or 6-*O* positions resulted in stronger host-guest and chiral recognition abilities in nonpolar organic solvents, and better supramolecular building units. The aromatic-modified CDs may be used as powerful catalysts for enantioselective reactions in organic solvents or as effective adsorbents for chromatography. The methylated CDs and their highly regulated supramolecular assemblies and structures have potential applications in electrochemical and separation fields.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (KALAW JUSTINE MANSILUNGAN)		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査 教授	木田 敏之
	副 査 教授	平野 康次
	副 査 教授	松崎 典弥
	副 査 教授	安田 誠
	副 査 教授	正岡 重行
	副 査 教授	生越 専介
	副 査 教授	鳶巣 守
	副 査 教授	菊地 和也
	副 査 教授	伊東 忍
	副 査 教授	芝田 育也
	副 査 教授	藤塚 守
	副 査 教授	家 裕隆

論文審査の結果の要旨

本論文は、2位あるいは6位に種々の置換基をもつシクロデキストリンによるゲスト分子包接挙動と超分子集合体の形成に関する研究をまとめたものである。得られた主な成果を要約すると以下のようになる。

第1章では、2位にさまざまな芳香族置換基をもつ6-O-*tert*-ブチルジメチルシリル化 β -シクロデキストリン (TBDMS- β -CD) を合成し、これらが有機溶媒中の芳香族ゲスト分子に対して高い包接能力を示すことを見出している。CD空孔内へのゲスト分子包接に加えて、2位の芳香族置換基とゲスト分子間での相互作用が協同的に働くことによりゲスト包接能が大きく向上することを明らかにしている。特に、非極性溶媒中のピレンに対する包接能力が、2位の芳香族置換基の効果により100倍以上向上することを見出している。

第2章では、 α -CDの2位の水酸基をメチル化した2-Me- α -CDをビルディングブロックに用いることで、それらのhead-to-tail型チャンネル配列から構成されるロッド状超分子構造体を高選択的に作製することに成功している。さらに、2-Me- α -CDのメタノール溶液とベンゼンとの混合溶液を高配向性グラファイト(HOPG) 基板上に滴下し室温で乾燥させることにより、HOPG基板上で垂直方向に成長したロッド状マイクロ構造体を簡便に作製することにも成功している。

第3章では、 β -CDの2位の水酸基をメチル化することで、 β -CD分子間の水素結合形成が抑制され、外部刺激によって分子集合様式が変化する超分子構造体が作製できることを明らかにしている。この2-Me- β -CDをビルディングブロックに用いることにより、溶媒、温度、基板などの調製条件に応じて、さまざまな分子集合様式からなる超分子構造体を作り分けることに成功している。

第4章では、 β -CDの6位水酸基をメチル化することで、それらのhead-to-head型二量体から構成される超分子構造体を作製することに成功している。さらに、超分子構造体調製時の貧溶媒の種類を変えることにより、超分子構造体のサイズを制御できることも明らかにしている。

以上のように、本論文は、シクロデキストリンの2位あるいは6位への置換基導入により、有機溶媒中での強力なゲスト分子包接を実現するとともに、さまざま分子集合様式からなる超分子構造体を創製することにも成功しており、これらの研究成果は、超分子化学、分離・分析化学、材料化学分野の発展に大きく貢献すると期待できる。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。