

氏名	稲角 直也
授与した学位	博士
専攻分野の名称	理学
学位授与番号	博甲第3893号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	修飾カリックスアレーンおよびシクロデキストリンの 包接機能制御に関する研究
論文審査委員	准教授 末石 芳巳 教授 山本 峻三 教授 本水 昌二

### 学位論文内容の要旨

カリックスアレーンおよびシクロデキストリン等の包接機能分子は、多くの有機化合物と包接錯体を形成することが知られている。ホスト-ゲストの化学において、これまでいくつかのホスト分子の包接現象については報告されているが、それらの包接挙動については未だ詳細には報告されておらず、包接機能の制御には至っていない。包接挙動を解明することは、包接機能の制御につながり、新たな包接化合物の開発のための重要な情報でもある。これらの得られた結果が多大な社会的貢献をすることはいうまでもない。本研究では、カリックスアレーンおよびシクロデキストリンの包接挙動を解明し、包接機能の制御について検討した。

#### (1) 修飾カリックスアレーンの包接における機能制御に関する研究

水-アルコール混合溶媒中、フェノチアジン色素類と *p*-スルフォナトカリックスアレーン (Calix-Sn) との包接化合物形成に際しての化学量論を決定し、包接化合物生成定数を見積もった。溶媒の pH を変化させることでのカリックスアレーンの水酸基の影響による環サイズの変更、また、溶媒の極性に伴う包接定数の変化など、包接化合物形成における外部因子による機能制御を明らかにした。さらに高圧力下における包接定数を求め、包接に及ぼす圧力効果から、包接形成に伴う体積寄与を解明した。また、イオン性液体という特異的反応場での包接挙動についても解明した。イオン性液体中では著しく大きな包接定数を示し、溶媒であるイオン性液体がカリックスアレーンと包接化合物を形成していることを新たに見い出した。イオン性液体中での包接は [bmim]BF<sub>4</sub> とゲスト分子との交換反応によるものと思われる。さらに、金属イオンとの錯体形成が可能な新規修飾カリックスアレーンと MB との包接化合物形成において、種々の塩の添加によるカリックスアレーンの包接機能制御について検討した結果、カリックスアレーンに結合した金属イオンの大きさにより、カリックスアレーンと色素との錯体形成が制御できることを示した。

#### (2) 修飾β-シクロデキストリンの包接における機能制御に関する研究

NMR のケミカルシフトの変化より、修飾β-シクロデキストリンは置換ナフトール類と 1:1 包接化合物を形成することを明らかにし、包接化合物生成定数を見積もった。ROESY-NMR スペクトルより、修飾シクロデキストリンと置換ナフトール類との包接化合物の構造を解明し、シクロデキストリンの修飾による包接の支配的な要因を検討し、その機能の制御について明らかにした。

## 論文審査結果の要旨

カリックスアレーンおよびシクロデキストリンの包接挙動については未だ充分には解明されておらず、包接機能の制御には至っていない。本研究では、修飾された水溶性カリックスアレーンおよびシクロデキストリンの包接挙動を解明し、包接機能の制御について検討した。カリックスアレーンの包接挙動の解明においては、フェノチアジン色素類をゲスト分子に用い、溶媒の極性、pH、塩、高圧力など様々な外部因子の包接に及ぼす効果を調べた。得られた結果に基づき、包接挙動の解明をおこない、種々の外部因子により、カリックスアレーンの包接平衡が制御できることを示した。特に、高圧力下において包接定数を求め、体積の観点からの包接挙動についての議論は非常に有用である。また、イオン性液体という特異的反応場における包接挙動を調べ、イオン雰囲気下では、非常に安定な包接化合物を形成することを見いだした。一方、3種類の修飾シクロデキストリンによる置換ナフトール類の包接化合物の構造をROESY-NMRスペクトルより決定し、シクロデキストリンの修飾による包接挙動の違いを見いだした。得られた結果に基づき、シクロデキストリンの包接においては、疎水性相互作用が重要な因子であることを明らかにし、包接挙動の違いを説明している。これらの包接機能分子の包接挙動を解明することは、機能の制御に対する有用な情報であり、また、新たな包接化合物の開発の重要な情報として社会的貢献も大である。

本論文の内容、論文発表を総合的に審査した結果、本論文は博士後期課程学位論文に値するものと認定する。