

氏名	宮園 圭太郎		
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5340号		
学位授与の日付	平成28年 3月25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	スピンプローブ法を用いた包接化合物、トリグリセリド二重膜、 及びデンドリマーの分子認識能の高圧 ESR による解明		
論文審査委員	教授 末石 芳巳	教授 甲賀 研一郎	教授 花谷 正

学位論文内容の要旨

関心のある物質に、安定ラジカルを共存させ、そのラジカルの磁氣的挙動を通して、もとの物質の構造、機能、物性などを知る方法として、スピンプローブ法が知られている。本論文では、安定ラジカルとしてニトロキシドを用い、スピンプローブ法により、包接化合物（シクロデキストリン(CD)およびカリックスアレーン(Calix))の包接錯体形成に際しての分子認識能を明らかにし、また、二重膜およびデンドリマーの空孔の分子認識能および内部の微視的性質を明らかにした。さらに、それらの圧力効果を調べ、体積の観点から機能性物質の機能の解明をおこなった。

第一章では、分子内に2つ以上の大きな置換基をもつ特徴的なニトロキシドプローブである α -substituted phenyl-2,4,6-trimethoxybenzyl *tert*-butyl nitroxide を合成し、Calix-S8 および種々の CD との2方向包接錯体の形成を ESR 法により観測した。2方向包接錯体としては、 α -位のフェニル基を包接した phenyl-in 錯体 (R-in) と *tert*-ブチル基を包接した *tert*-butyl-in 錯体と同定され、それらの包接平衡定数を決定した。更に、ニトロキシドプローブと種々のホスト分子が形成する2方向包接錯体形成の圧力依存性から反応体積 (ΔV) を見積もり、体積の観点から置換基包接の挙動を明らかにすると同時に、包接に及ぼす置換基効果について詳細に考察した。Calix-S8 および種々の CD がニトロキシドプローブと形成する2方向包接錯体の形成から、シクロデキストリンの分子認識能の方がカリックスアレーンの分子認識能より優れていることがわかった。また、包接される部分の嵩高さや包接時の分子間相互作用が、置換基の認識能において重要な役割を果たしており、特に α -位のフェニル基に導入された置換基の寄与が大きいことを明らかにした。

第二章では、二重膜 (HCO-10 および DLPC) の膜内部の微視的性質に対する圧力効果について、高圧 ESR スピンプローブ法を用いて検討した。プローブの ESR スペクトルの解析より、水相とベシクル相の間での分配定数を調べ、プローブの分子サイズと HCO-10 および DLPC 二重膜の組織間の空隙が分配平衡定数の大きさに影響していることがわかった。更に、プローブの ESR シグナルの異方性から HCO-10 及び DLPC ベシクル膜の内部におけるプローブの回転運動の情報を得た。その結果、ベシクル膜の内部における種々のニトロキシドプローブの回転相関時間は、外圧力を高くするにつれて増加することがわかった。回転運動に対する圧力効果から、活性化体積 (ΔV^\ddagger) を見積もり、プローブとベシクル膜との間の相互作用やベシクル内部の微視的性質の圧力依存性について詳細に議論した。

第三章では、ニトロキシドプローブの回転運動を通して、デンドリマーの空孔内の性質について、高圧 ESR 法を用いて検討した。デンドリマーの空孔内部でのプローブの ESR スペクトルを解析 (線幅) し、回転相関時間を見積もった。プローブには分子サイズの異なる数種のニトロキシドプローブを選定し、それらの回転相関時間と回転運動に際しての活性化体積 (ΔV^\ddagger) の値から、デンドリマー内部の微視的性質について考察をおこなった。その結果、デンドリマー内部における分子の回転運動に際しては、デンドリマーの持つ空孔サイズの問題だけでなく、プローブとデンドリマーの内壁との相互作用が密接に関係していることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

近年、機能性包接化合物を利用した超分子化学の発展は目覚ましく、おおいに注目されている。その中でも、包接化合物（シクロデキストリン及びカリックスアレーン）、トリグリセリドの二重膜および巨大分子である dendrimer 内部への分子認識能については未だ充分には解明されていない。本研究では、スピンプローブ法を用い、また、その圧力効果を調べ、様々な包接化合物の包接機能の解明を体積の観点からおこなったものである。

包接化合物であるシクロデキストリン及びカリックスアレーンについては、ひとつの分子内に比較的大きな置換基を2つ以上有する特異なゲスト分子（プローブ）を開発し、その置換基の部分を包接する置換基包接錯体の考察より、包接化合物の分子認識能を明らかにしている。また、様々な置換基を有するプローブを用いて、シクロデキストリン及びカリックスアレーンの分子認識能に及ぼす置換基の効果を明らかにし、包接能には、電子的効果が作用するのは勿論のことであるが、近接置換基の立体障害が特異的に分子認識能に影響を及ぼすことがわかった。さらに、これらの研究から、カリックスアレーンの包接より、シクロデキストリンの包接の方が分子認識能は優れていることを示している。

様々な（サイズ、形）なニトロキシドプローブを用い、二重膜および巨大分子である dendrimer の内部の空孔の分子認識能を明らかにした。ニトロキシドプローブの超微細結合定数および回転運動を通して、空孔内の極性および摩擦状態など、内部の微視的性質を明らかにした。また、外部の圧力を変化させ、圧力に誘起される性質の変化を明確に示し、これらの膜の状態を解明した。

本論文の内容である分子認識能の解明に関する情報は、社会的貢献もおおきい。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。