

Title	シクロデキストリンポリマーによる包接作用と触媒作用
Author(s)	原田, 明
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31596
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"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

[12]

氏名・(本籍)	原 田 明
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 3 8 6 3 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	シクロデキストリンポリマーによる包接作用と触媒作用
論文審査委員	(主査) 教授 野桜 俊一 (副査) 教授 萩原 信衛 教授 林 晃一郎 助教授 蒲池 幹治

論 文 内 容 の 要 旨

シクロデキストリン(CD)は水溶液中でいろいろな化合物を包接し、種々の反応に特異的な影響を与えることが知られており、酵素モデルとして詳しく研究されている。本論文は、このシクロデキストリンをポリマーに組み込んだ場合にその機能(包接作用, 触媒作用)がどのように発現するかを調べたものである。この問題は基質選択性を有する機能性高分子や高分子触媒を得るためだけでなく、高分子鎖に固定された官能基(CD)が独立に作用するか、協同的に働き得るかという問題や、またCD自身の機能の解明のためにも重要な問題である。そこでまず、明確な構造単位としてCDをポリマーに組み込むためにCDのビニルモノマー4種(acryloyl- α -cyclodextrin(α -CD-A), β -CD-A, N-acryloyl-6-aminocaproyl- α -cyclodextrin(α -CD-NAC), β -CD-NAC)を合成し、単独重合、共重合することにより種々の水溶性ポリマーを得た。ポリマーに含まれるCDの機能を種々のエステルの加水分解反応に対する効果を通してCDと比較し、その触媒活性と基質選択性を検討した。poly- β -CD-Aはすべてのエステルの加水分解に対して β -CDよりも大きな加速効果を示し、また β -CDと異った基質選択性を示した。反応は包接を経由したいわゆる Michaelis-Menten 型で進行する。



k_2 の段階は基質の種類によらずポリマーの方が速い。基質選択性はとりこみの段階(K_m)による。ポリマーは小さな基質(p-ニトロフェニルアセテート)に対しては β -CDより不安定な包接中間体を形成するが、ベンゼン環を2つもった基質(p-ニトロフェニルp-ニトロベンゾエート)とは、 β -CDより安定な包接体を形成する。ポリマーの中でも隣接したCD間の距離に近い程加速効果が大い。ポリ

マー鎖上の近くの CD どうしが結合と反応において協同的に働いていることが示唆された。ポリマーの包接作用における基質選択性を明らかにするために、種々の大きさの異なる低分子化合物とポリマーとの相互作用を平衡法により検討した。ポリマーは1つの CD の空洞内に完全に入り込める小さな化合物に対しては β -CD より弱いとりこみを示すが、1つの空洞だけでは収容しきれない大きな分子に対しては β -CD より安定な包接体を形成する。これはポリマーが小さな化合物に対しては1:1の包接を示すが、2つの包接可能な芳香環をもつ大きな化合物に対しては2:1 (CD: 基質) 包接体を形成するためであることがわかった。とりこみにおける協同効果の内容を明らかにするために、蛍光法を用いて蛍光色素と CD ポリマーとの相互作用について検討した。ポリマーは TNS (2-p-toluidinyl naphthalene-6-sulfonate) の蛍光を β -CD より著しく増大させることが認められた。定量的な検討の結果、ポリマーの場合、2つの CD 環が1つの TNS 分子のとりこみに協同的に働いていることがわかった。

CD をエピクロロヒドリンで架橋したゲルにより種々のマンデル酸エステル誘導体の光学分割を行い、ゲルが有効に使用できることを示した。メチルマンデレートの場合、初期の溶出部に100%純粋な D-異性体が得られた。

論文の審査結果の要旨

グルコースの環状オリゴマーであるシクロデキストリン(CD)はその空洞内に種々の物質を包接することが知られている。また、包接した基質に対して水酸基を通じてのエステル加水分解触媒作用があるため、酵素モデルとしての多くの研究がある。

原田君はこのような特異な機能をもつ化合物を高分子に組み込んだ場合に、その機能にどのような変化がおこるか、あるいは、どのような新たな機能が現れるかを加水分解触媒作用および包接作用の点から検討したものである。この目的のために、シクロデキストリン単位をもつビニル単量体4種を新たに合成し、単独重合および共重合によって数多くの水溶性シクロデキストリンポリマーを得た。p-ニトロフェニルエステルの加水分解に於てはポリマーはシクロデキストリンに比べて大きな触媒作用と異った基質選択性を示すことを認めた。その原因を解析した結果、ポリマーがベンゼン環2ケをもつ基質に対して特に大きな包接作用をもつことが原因であることを明らかにした。さらに、包接の化学量論をしらべるために、加水分解性のない低分子基質に対して平衡法および蛍光法を用いた。包接可能な芳香環2ケをもつ化合物に対してはポリマーは2:1 (CD: 基質) の包接体を優先的に形成することを明らかにした。すなわち、ポリマーの場合はポリマー上のシクロデキストリン環の間で協同効果があり、特異な機能の原因となることを示した。論文は、また、シクロデキストリン架橋ゲルの光学分割への応用についても述べている。

このように、原田君の業績は高分子反応の領域に新たな知見を加えたものであって、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。