The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	INCLUSION AND RECOGNITION OF POLYMERS BY CYCLODEXTRINS AND CONSTRUCTION OF NOVEL SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES
Author(s)	李, 俊
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/39064
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、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

【40】

氏　　名	李（り）　俊（しゅん）
博士の専攻分野の名称	博　士（理　学）
学　位　記　番　号	第　11752　号
学位授与年月日	平成7年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻
学　位　論　文　名	INCLUSION AND RECOGNITION OF POLYMERS BY CYCLODEXTRINS AND CONSTRUCTION OF NOVEL SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES **（シクロデキストリンによるポリマーの包接と認識及び新規超分子構造の構築）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　蒲池　幹治 （副査） 教　授　中村　晃　　教　授　中筋　一弘　　助教授　原田　明

論　文　内　容　の　要　旨

生体系には「分子認識」という機能が生命を維持していく上で，非常に重要な役割を果たしている。近年，クラウンエーテル，クリプタンド，およびシクロファンなどを用いた人工ホストーゲスト系による分子認識のメカニズムの理解や，材料科学における応用などの研究が盛んに行われているが，これらの系では小さな分子やイオンしか認識できないため，さらに大きく複雑な分子や高分子を含む人工超分子系が望まれている。シクロデキストリン（CD）のもっとも重要な特性は，ホストとしてその空洞内に種々のゲスト化合物を取り込み，包接錯体を形成することである。従来，CDのゲストは低分子化合物に限られていたが，当研究室ではCDとポリマーとの包接錯体の形成が見い出された。

本論文では，CDと種々の親水性及び疎水性合成ポリマーとの相互作用について検討し，様々な包接錯体を調製した。この包接錯体の形成を利用し，ポリロタクサンやチューブ状分子など，従来例のない超分子構造を合成した。また，ポリマー鎖を二本包接しているさらに複雑な錯体の形成を見い出した。

CDによる親水性ポリマーの包接と認識

α-CDが水溶性のポリエチレングリコール（PEG）を選択的に取りこみ，包接錯体を形成することについて検討した。分子量2000までのPEGとα-CDとは結晶性の錯体を形成し，α-CD 1分子に対してエチレングリコール（EG）単位が2つ結合していることが分かった。小さな置換基を持つ末端修飾PEGはα-CDとは錯体を形成するが，α-CDの空洞を通り抜けることができない大きな置換基を持つ末端修飾PEGはα-CDとは錯体を全く形成しない。また，粉末X線回析や，固体の^{13}C CP／MAS NMRなどにより検討し，錯体はチャンネル型構造をとっていることを明らかにした。

更に，分子量2,000以上の高分子量のPEGとα-CDとのユニークな構造を持つゲルを形成することを見い出した。種々検討した結果，そのゲル形成はα-CD-PEG錯体が部分的に形成し，物理的な架橋ドメインとなることによるものである。

また，PEG，ポリプロピレングリコール（PPG），及びポリメチルビニルエーテル（PMVE）などの太さの違う種々の親水性ポリマーとCDとの錯体形成を比較した。その結果，錯体を形成する際，CDの空洞の大きさとポリマー連鎖の太さの関係が非常に重要であり，ポリマーの太さと分子量の両方から錯体の形成に影響する。ポリマーが一定の

方向からしかCDの空洞に入れないことから，ポリマーとCDとの錯体形成の選択性が低分子の場合よりずっと高いことが分かった。

新規超分子化合物ポリロタクサンの合成

小さな置換基のアミノ基を両端に有する修飾PEGはα-CDと高収率で錯体を形成した。その錯体から，末端のアミノ基を大きな置換基である2,4-dinitro-1-fluorobenzeneと反応させることにより，PEG鎖上に多くのα-CDを閉じ込めたポリロタクサン分子を合成した。この化合物はポリマー主鎖に多くの環状化合物が閉じ込められた初めての例である。平均分子量1,450から20,000までの6つのPEG-BAから6種類のポリロタクサンを合成した。^{1}H NMR, UV-Visスペクトル及び旋光度により定量し，一分子鎖に閉じ込められたα-CDの数が原料のPEGの分子量により異なり，平均で10数個からおよそ70個であることがわかった。

新規超分子ポリマー「分子チューブ」の合成とその包接的性質

ポリロタクサンを強いアルカリにより末端を切断し，塩酸で中和してゲル濾過することによりα-CDが回収できた。そこで，閉じ込めたα-CD分子同士をepichlorohydrinにより架橋してから，そのポリロタクサン分子の末端を切断してPEG鎖を除き，α-CD分子が一軸配向している「分子チューブ」を合成することに成功した。合成した分子チューブによるI_3^-やazobenzene, 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene（DPH）などの包接作用について検討した。分子チューブの存在下ではI_3^-イオンが一軸配向させられたため，発色効果が起こった。azobenzeneが分子チューブによる包接されたため，trans-to-cis光異性化の速度が明かに遅くなった。特に，細長い構造をしているDPHが水溶液中において分子チューブの中に取り込まれて，蛍光強度が著しく増強された。α-CDのランダムな水溶性ポリマーもDPHの蛍光強度を増強させるが，分子チューブのほうが十倍以上の効果を示した。

単分散オリゴエチレングリコールとα-CDとの錯体形成

α-CDとPEGとの錯体形成のPEG鎖長の依存性を明白にするため，44量体までのオリゴエチレングリコール（OEG）を合成し，α-CDとの錯体形成について検討した。3量体までは錯体を形成しなかったが，4量体以上では錯体を形成し，20量体からはほぼ定量的に錯体を形成した。α-CDとhexakis (ethylene glycol)（HEG）との錯体及びα-CDとHEG-bisbromideとの錯体の単結晶のX線構造解析を行い，α-CD分子同士が頭－頭，尾－尾配列でチャンネルを形成し，その中にオリゴマー分子鎖が包接されていることが分かった。

また，28量体のOEGを出発物質としてポリロタクサンを合成し，12個のα-CD分子がオリゴマー鎖上に端から端までほぼ詰まったポリロタクサンを得た。これは現在まで唯一の単分散オリゴマーから合成されたポリロタクサンである。

γ-CDによる修飾PEGの二本鎖包接

γ-CDは末端に芳香族置換基を結合した修飾PEGとが高収率で錯体を生成することを見い出し，γ-CD 1分子に対して4つのEG単位が包接されていることが分かった。α-CDがPEG鎖を1本で包接した場合，α-CD 1分子に対して2つのEG単位が包接されることから，γ-CDの空洞には2本のPEG鎖が入っていると考えられる。末端にナフチル基を有する修飾PEGとγ-CDとの錯体の発光スペクトルを測定し，ナフチル基のexcimer発光が強く観測された。これに対して，α-CDとの錯体の発光スペクトルには，ナフチル基のmonomer発光のみが観測され，excimer発光は全く見られなかった。これらの結果はγ-CDが修飾PEGを1本鎖で包接するのではなく，2本鎖で包接することを示唆する。

CDによる疎水性ポリマーの包接と認識

CDが疎水性ポリマーを包接し化学量論的な錯体を形成することを見いだし，種々のスペクトルにより検討した。まず，種々の太さの疎水性ポリマーとCDとの結晶性の錯体の形成について検討した結果，CDの空洞の大きさによる選択性が明かに見られた。α-CDとオリゴエチレン（OE）との錯体形成について定量的に検討し，α-CD-OE錯

体中にα-CD 1分子に対してエチレン単位が3つ結合していることが分かった。また，錯体の粉末X線回析と固体の^{13}C CP／MAS及びPST／MAS NMRスペクトルを測定した。α-CDはOEを包接し，歪みの小さい対称的な環構造をとっていることと，OE鎖はα-CDが形成したカラムの中に包接されているため元の結晶状態より柔らかいことが分かった。

一方，dimethyl-α-CDやtrimethyl-α-CDは水溶液中において疎水性相互作用により（diaminohexaethylene）（DAHE）のエチレン鎖を包接し，1：1（ホスト－ゲスト）の錯体を形成する。また，α-CDを用いても，DAHE・2HClとは水溶液から結晶性の錯体を形成せず，水溶液中においてα-CDがDAHE・2HClのエチレン鎖を包接し，1：1（ホスト－ゲスト）の錯体を形成することも^{1}H NMRスペクトルにより確認できた。これらの包接錯体の形成を利用して［2］ロタクサンや［2］カテナンの合成を行った。

論文審査の結果の要旨

シクロデキストリンはグルコースのオリゴマーで，その内部に空洞を有する。その空洞の中に色々な有機化合物を取り込むことは良く知られていたが，ポリマーとの相互作用に関しては全く研究がなかった。本研究では，色々な空洞を有するシクロデキストリン（CD）と種々の合成ポリマーとの相互作用について検討した。その結果，CDがその空洞によってポリマー鎖の断面積を認識し，包接錯体を形成することを見いだし，この包接錯体の形成を利用し，ポリロタクサンやチューブ状高分子など，従来例のない化合物を合成した。この研究は，世界に先駆けた研究であり，博士（理学）の学位論文として十分に価値あるものであると認める。