

Title	Complex Formation of Polymers with Cyclodextrins and Supramolecular Constructions Using Macromolecular Recognition of Cyclodextrins
Author(s)	岡田, 三愉子
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41582
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

氏名	岡田三愉子
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第14425号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Complex Formation of Polymers with Cyclodextrins and Supramolecular Constructions Using Macromolecular Recognition of Cyclodextrins (高分子とシクロデキストリンとの包接錯体形成とシクロデキストリンの高分子認識を利用した超分子の構築)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 教授 森島洋太郎 教授 上山 憲一 教授 蒲池 幹治

論文内容の要旨

シクロデキストリン (CD) と高分子との包接錯体形成, および CD-高分子錯体を用いた新規超分子の合成について検討を行った。

ポリプロピレングリコール (PPG), ポリオキシトリメチレン (POTM), および様々なかさ高い側鎖を有するポリアルキルビニルエーテル (PAVE) との包接錯体形成について研究した。CD 水溶液と高分子とを混合すると特異的に結晶性包接錯体が形成し, CD の空洞サイズと高分子との断面積とに相関性が認められた。また, CD と高分子との包接錯体形成は化学量論的で, 且つポリマーの分子量依存性が認められた。得られた結晶性包接錯体の¹H-NMR, ¹³C-NMR, ¹³C CP/MAS および PST/MAS NMR, 粉末 X 線回折, 単結晶 X 線回折, FT-IR 等の種々の測定から, CD-高分子錯体の構造を予想した。

PPG, ポリテトラヒドロフラン (PTHF), ポリエチレン, およびポリプロピレンが無修飾 CD だけでなく, メチル化 CD と水溶液中で包接錯体を形成することを新たに見出し, その錯体形成および錯体構造について検討した。PPG はジメチル-β-CD (DM-β-CD) により水溶液中に溶かし込まれる。PPG 溶解後, 包接錯体が結晶化した。PTHF はジメチル-α-CD, トリメチル-β-CD, および DM-β-CD と親水性の包接錯体を形成することがわかった。得られた包接錯体の構造は NMR, 粉末 X 線回折, FT-IR 等の測定により決定した。

包接錯体形成が液相だけでなく, 固相でも起こるという興味深い現象を発見した。α-CD の結晶を磨り潰し粉末状にしたものとポリエチレングリコール (PEG) とを混合し室温で放置した。この混合物について粉末 X 線回折測定を行うと, 混合物中の α-CD が円筒型包接錯体へと変化していくのが観察できた。PPG および PTHF も CD と非溶媒存在下, 包接錯体を形成することがわかった。

今回, CD-高分子錯体を鋳型として用いることで数種の新規超分子の合成に成功した。α-CD-PEG 錯体の両末端を EDC 法によりかさ高い 9-アントラセンでキャップ化することでポリロタキサンを合成した。このポリロタキサンに可視光を照射すると末端のアントラセンが光二量化により互いに結合し, ポリロタキサンポリマーまたはカテナンといった更なる超分子を形成することが SEC, 蛍光, および可視紫外吸収測定から明らかとなった。CD が 2 個以上からなるカテナンは未だ報告例がなく, 今回合成したカテナンは非常に特殊なものである。同様に, β-または γ-CD-PPG 錯体の末端のアントラセンの光二量化反応により β-または γ-CD から成る超分子を合成することに成功した。

論文審査の結果の要旨

本論文はシクロデキストリンによる高分子の認識と認識にもとづく新たな超分子構造の構築について種々の物理化学的方法により検討し、ポリマー錯が多くのシクロデキストリンの輪を突き抜けたポリロタキサン構造を取っていることを明らかにしたもので博士（理学）の学位論文として充分価値のあるものと認める。