



Title	PREPARATION AND PROPERTIES OF ROTAXANES AND POLYROTAXANES CONTAINING CYCLODEXTRINS
Author(s)	川口, 恵徳
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41948
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

氏 名	かわ ぐち よし のり 徳
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 1 9 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 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	PREPARATION AND PROPERTIES OF ROTAXANES AND POLYROTAXANES CONTAINING CYCLODEXTRINS (シクロデキストリンを含むロタキサン・ポリロタキサンの合成と性質)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 田 明
	(副査) 教 授 蒲 池 幹 治 教 授 森 島 洋 太 郎 教 授 上 山 憲 一

論 文 内 容 の 要 旨

「ロタキサン」は、環状化合物に糸状の分子を通し、かつ外れないように糸状分子両端に環より嵩高い基を結合させた化合物であり、共有結合だけによらず構成された超分子構造体である。構成する分子同士は互いに拘束し合うが、その範囲内では自由度を有し、かつ、その範囲内から離れられない。よって、共有結合やイオン結合で完全に結合された通常の化合物や、混合された物質には無い、その特異な構造に基づく機能発現が期待されている。本研究では、環状有機ホスト分子であるシクロデキストリン (CD) を構成成分とする新規なロタキサン、ポリロタキサンの合成を行い、その特性について検討を行った。

イオン性ポリマーとして、ビオロゲン部位間をメチレン鎖で結合した構造を有するカチオン性ポリマー (ビオロゲンポリマー: VP) を用い、CD との包接錯体形成について検討した。重水中での $^1\text{H-NMR}$ 測定より、空洞サイズの小さい α -, β -CD が水溶液中で VP のメチレン鎖長を認識して選択的に包接錯体を形成することを見いだした。CD は、ポリマー主鎖中の正電荷を有するビオロゲン部位を順に通過、各メチレン鎖部位をそれぞれ包接しており、擬ポリロタキサン構造を取っている事がわかった。この際、 α -CD は包接錯体を形成するのに、室温下数日におよぶ時間を要した。これは、正電荷の存在が最も空洞サイズの小さい α -CD のポリマー鎖中央への進入を相互作用により抑制していることを示唆している。

この正電荷と CD との相互作用についてより検討するため、末端に多数の正電荷を有するドデカメチレンジイル化合物と CD との錯体形成について検討した。末端部の正電荷が増えるにつれて、CD がドデカメチレン部位に閉じ込められ、擬ロタキサン型包接錯体の安定性が増す事がわかった。さらに、ステーションとしてドデカメチレン、リンカーとしてビオロゲン、環状化合物として α -CD を構成単位とする分子シャトルを、水溶液中での包接錯体形成を利用して合成した。 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの温度可変測定より、ステーションであるドデカメチレン部位に α -CD をとどめる疎水性相互作用が働かない重 DMSO 溶液においても、NMR で測定する時間スケールにおいて、室温では α -CD は片方のドデカメチレン部位に停止していた。これは、リンカーであるビオロゲン部位との相互作用で α -CD の動きが抑制されていることを示す。130°C 付近まで昇温すると両ドデカメチレン部位間を速やかに行き来するようになった。ここから、リンカー部分通過に要するポテンシャルを算出した。この化合物は、リンカー部分との相互作用により輪の動きを制御した最初の分子シャトルである。以上のように正電荷と CD 空洞との相互作用を利用して、輪の分子の動きを制御したロタキサンの構築に成功した。

また、ポリエステルとして、ポリ(ε-カプロラクトン)を用い、空洞サイズの異なる α -、 β -、 γ -CDそれぞれと結晶性の包接錯体を形成する事も見いだした。その錯体構造について、 ^1H -NMR、固体NMR、粉末X線回折等の測定を行い、多数のCDが形成する円筒型の集合体の中にポリマー鎖が包接されている、擬ポリロタキサン構造を取っている事がわかった。

α -CDからポリロタキサンを経て合成した分子チューブの包接能についても検討し、線状ポリマーをその断面積および化学構造を認識して取り込み、包接錯体を形成することを見いだした。これは、チューブ状高分子と線状高分子とから成る新規の擬ロタキサン構造体である。

論文審査の結果の要旨

本論文は環状分子が線状分子に入り込む様子を核磁気共鳴スペクトルにより実時間ではじめて観測することに成功したものである。さらに、かさ高い置換基を用いることなく電気的な反発を利用して環状分子を線状分子に閉じこめることに成功した。したがって本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。