

Title	Complex Formation of Inorganic Polymers with Cyclic Organic Hosts and Construction of Organic-Inorganic Hybrids Using Macromolecular Recognition of Cyclic Organic Hosts
Author(s)	奥村, 博道
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44092
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 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名	おくむらひろみち 奥村博道
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17553 号
学位授与年月日	平成 15 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 Inorganic Polymers with Cyclic Organic Hosts and Construction of Organic-Inorganic Hybrids Using Macromolecular Recognition of Cyclic Organic Hosts (無機高分子と環状有機ホスト分子との錯体形成および環状有機ホスト分子による高分子認識を用いた有機-無機ハイブリッドの構築)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 教授 青島 貞人 教授 井上 佳久

論文内容の要旨

当研究室では先にシクロデキストリン (CD) がその空洞内に種々の高分子を認識して選択的にとりこみ、CD が円筒型に連なる特異な包接錯体を形成することを世界に先駆けて見出した。本研究では、現在までに検討してきた炭素原子を骨格とする高分子とは異なり、ケイ素原子を骨格とする無機高分子との CD の包接錯体形成について検討をし、CD による高分子認識能の更なる理解を進めた。

無機高分子のうちで、最も代表的かつ工業的にも重要なポリ (ジメチルシロキサン) (PDMS) を最初に用い、CD との包接錯体形成について検討を行った。 β -および γ -CD の飽和水溶液に PDMS を加えると直ちに白い沈殿が生じ、10-15 分間の超音波照射あるいは一晩の攪拌により、結晶性の包接錯体が得られることを見出した。 α -CD では錯体は形成しなかった。つまり、包接錯体形成において、ホストの CD の空洞がポリマーの太さを認識するという結果が得られた。次に、錯体形成の分子量依存性を調べた。 β -CD は分子量 750 までの低分子量でのみ包接錯体を形成した。それに対し、 γ -CD は分子量 1000 付近で収率が最大値を示すが、分子量 25000 の PDMS でも錯体を形成した。これらの結果により、ホストの CD はゲストポリマーの分子量も認識しているといえる。包接錯体の化学量論比を連続変化法と $^1\text{H-NMR}$ 積分面積強度比から求めると、 γ -CD と Si-O モノマーユニットの比は 1.5 と求めた。包接錯体の構造について粉末 X 線回折および固体 NMR で検討したところ、一本のポリマー鎖に多数の CD が連なった擬ロタキサン型構造であることが分かった。更に CD-PDMS 包接錯体の両末端にかさ高いストッパーを導入し、ポリロタキサンの合成も行った。

PDMS と同様にケイ素を含有する無機高分子であるポリ (ジメチルシラン) (PS) は主鎖のケイ素原子間の σ 電子が非局在化することで特異な光的および電子的性質を有するポリマーである。 β -および γ -CD の飽和水溶液に合成で得た PS を加え、1 週間程度攪拌すると結晶性の包接錯体が得られた。 α -CD では錯体は形成しなかった。得られた包接錯体の化学量論比を $^1\text{H-NMR}$ 積分面積強度比から求めると、 γ -CD と Si モノマーユニットの比は 3 と求めた。包接錯体の構造について粉末 X 線回折および固体 NMR により検討すると、一本のポリマー鎖に多数の CD が連なった擬ロタキサン型構造となっていることが明らかとなった。また、包接錯体の紫外吸収および蛍光スペクトルの

測定から PS は CD 空洞内ではほぼ完全なトランスコンホメーションであることが分かった。この CD-PS 包接錯体は 1 本の PS 鎖が周囲の環境から完全に隔離されているため、半導体に用いるシリコンを 1 次元的に分子オーダーで精確に並べたものに相当し、様々な応用展開が期待されるものである。

論文審査の結果の要旨

本論文はケイ素原子を骨格とする無機高分子とシクロデキストリン (CD) との包接錯体を初めて合成し、新規の有機-無機ナノハイブリッドの構築に成功したものである。

無機高分子のうちで、最も代表的なポリ (ジメチルシロキサン) (PDMS) を用いた。β-およびγ-CD の飽和水溶液に油状の PDMS を加えると直ちに白い沈殿が生じ、超音波照射あるいは一晩の攪拌により、結晶性の包接錯体が得られることを見出した。錯体形成において CD は PDMS の太さと分子量を認識することが分かった。その錯体構造は一本の PDMS 鎖に多数の CD が連なった擬ポリロタキサン型構造であった。更に CD-PDMS 包接錯体の両末端にかさ高いストッパーを導入し、ポリロタキサンの合成も行った。

PDMS と同じく主鎖がケイ素で構成されるポリ (ジメチルシラン) (PS) についても錯体が形成されることを見いだした。PS は主鎖に沿った電子の非局在化のため特異な光・電子的性質を示す。β-およびγ-CD と結晶性の包接錯体を形成し、その錯体構造は一本の PS 鎖に多数の CD が連なった擬ポリロタキサン型構造であった。PS 鎖は溶液中でランダムコンホメーションであるが、CD との包接錯体においてはほぼ完全にトランスコンホメーションであることが紫外吸収・蛍光スペクトルから明らかにされた。更に CD-PS 包接錯体を不活性ガス雰囲気下、高温で焼成するとナノメートルオーダーのシリカのウイスキー状物質が得られることも分かった。

本論又は CD による高分子認識の理解をさらに深め、ナノオーダーで構造が規制された有機-無機ハイブリッドの構築を初めて成功したもので博士 (理学) の学位論文として十分価値があるものと認める。