Osaka University Knowledge Archive

Title	FORMATION OF INCLUSION COMPLEXES OF CYCLODEXTRINS WITH POLYMER SIDE CHAINS AND THEIR APPLICATION TO CONSTRUCTION OF FUNCTIONAL SYSTEMS
Author(s)	東松, 逸朗
Citation	大阪大学, 2006, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/46462
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。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏　　名　東　松　逸　朗（とう まつ いつ ろう）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　20048　号

学位授与年月日　平成18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　FORMATION OF INCLUSION COMPLEXES OF CYCLODEXTRINS WITH POLYMER SIDE CHAINS AND THEIR APPLICATION TO CONSTRUCTION OF FUNCTIONAL SYSTEMS
（シクロデキストリンの高分子側鎖との包接錯体形成およびその機能性システム構築への応用）

論文審査委員　（主査）
教　授　原田　明

（副査）
教　授　佐藤　尚弘　　教　授　青島　貞人

論文内容の要旨

生体内にはタンパク質や多糖など水溶性高分子が多数存在し様々な機能を担っている。これら水溶性高分子が持つ機能の発現に、高分子が溶液中で形成する超分子が重要な役割を果たす。特に特異的にお互いを認識し超分子を形成する過程は、生体高分子の機能発現において欠かすことの出来ないものである。それら生体内における高分子集合体形成システムを理解し人工系へ応用するために、本研究では、水溶性高分子であるポリアクリル酸（p(AA)）の側鎖とシクロデキストリン（CD）の包接錯体形成に着目した。

p(AA) の側鎖に疎水的なドデシル基を適切な割合で導入したポリマーは水溶液中塩基性条件下で物理ゲルを形成した。この物理ゲルに CD を添加すると、ドデシル基と CD が包接錯体を形成しゾル状態になった。このゾルに競争ゲストとしてアゾベンゼン誘導体を添加することで、CD は優先的にアゾベンゼンと包接錯体を形成し、溶液はゲル状態となった。またアゾベンゼンを光異性化させることにより溶液は再びゾルになった。これらの変化は包接錯体の会合定数により説明された。また、酸化還元に応答するフェロセン誘導体を競争ゲストに用いることで、酸化剤に応答し溶液の粘性が変化する系を構築した。

本研究では刺激に応答する側鎖との相互作用についても調べた。p(AA) の側鎖に C_6、C_{12} のアルキル基を介してアゾベンゼンを導入したポリマーと α-CD との相互作用を UV、NMR によって調べた。C_6 を導入した系では、CD は主にアゾベンゼン部位を包接した。一方、C_{12} を導入した系では、CD はアゾベンゼン部位だけでなく C_{12} 部位を包接した。UV 光照射によってアゾベンゼン部位をトランス型からシス型に異性化させると、C_6 を導入した系では、CD は側鎖を包接しなくなり、一方、C_{12} を導入した系では、CD は C_{12} 部位を包接していた。このことから C_{12} を導入した系では側鎖型のポリロタキサンが形成されることがわかった。ポリロタキサン構造について調べた結果、CD は２級水酸基を主鎖側に向けて包接していることも分かった。

更に、p(AA) をアゾベンゼンで修飾したポリマー（$pC_{12}Az$）とそれぞれ 3-位および 6-位で p(AA)に修飾した CD ポリマー（p3αCD、p6αCD）との相互作用を UV、NMR、粘度測定により調べた結果、$pC_{12}Az$/p3αCD 混合系と $pC_{12}Az$/p3αCD 混合系では溶液の粘度に違いが見られ、その違いはアゾベンゼン部位と CD 部位との会合定数によって説明することが出来た。UV 光の照射によるアゾベンゼン部位の光異性化の影響を調べた結果、$pC_{12}Az$/p3αCD 混

合系では包接錯体が解離し、$pC_{12}Az/p6\alpha CD$ 混合系では側鎖間でロタキサン構造が形成されることが分かった。更に、その違いは、粘度の減少および増加と、対照的な変化をもたらすことが分かった。

論文審査の結果の要旨

タンパク質や多糖など水溶性高分子は様々な機能を担っている。これら水溶性高分子が持つ機能の発現に、高分子が溶液中で形成する超分子が重要な役割を果たす。特に特異的にお互いを認識し超分子を形成する過程は、生体高分子の機能発現において欠かすことの出来ないものである。それら生体内における高分子集合体形成システムを理解し人工系へ応用するために、本研究では、水溶性高分子であるポリアクリル酸（p(AA)）の側鎖とシクロデキストリン（CD）の包接錯体形成に着目した。

ポリマーの側鎖に疎水的なドデシル基を適切な割合で導入したポリマーは水溶液中塩基性条件下で物理ゲルを形成した。この物理ゲルに CD を添加すると、ドデシル基と CD が包接錯体を形成しゾル状態になった。このゾルにアゾベンゼン誘導体を添加することで、CD は優先的にアゾベンゼンと包接錯体を形成し、溶液はゲル状態となった。またアゾベンゼンを光異性化させることにより溶液は再びゾルになった。これらの変化は包接錯体の会合定数により説明された。

本論文では刺激に応答する側鎖との相互作用についても調べた。p(AA) の側鎖に C_6、C_{12} のアルキル基を介してアゾベンゼンを導入したポリマーと α-CD との相互作用を検討した結果、C_6 を導入した系では、CD は主にアゾベンゼン部位を包接した。一方、C_{12} を導入した系では、CD は、C_{12} 部位を包接した。UV 光照射によってアゾベンゼン部位をトランス型からシス型に異性化させると、C_6 を導入した系では、CD は側鎖を包接しなくなり、一方、C_{12} を導入した系では、CD は C_{12} 部位を包接していた。このことから C_{12} を導入した系では側鎖型のポリロタキサンが形成されることがわかった。ポリロタキサン構造について調べた結果、CD は２級水酸基を主鎖側に向けて包接していることも分かった。

更に、p(AA) をアゾベンゼンで修飾したポリマーとそれぞれ 3-位および 6-位で p(AA) に修飾した CD ポリマーとの相互作用を検討した結果、違いが見られ、その違いはアゾベンゼン部位と CD 部位との会合定数によって説明することが出来た。UV 光の照射によるアゾベンゼン部位の光異性化の影響を調べた結果、ゲストポリマーと３位置換 CD ポリマーとの混合系では包接錯体が解離し、ゲストポリマーと６位置換 CD 混合系では側鎖間でロタキサン構造が形成されることが分かった。更に、その違いは、粘度の減少および増加と、対照的な変化をもたらすことが分かった。

よって、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。