

Title	Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters by Cyclodextrins
Author(s)	大崎, 基史
Citation	大阪大学, 2009, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/49743
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

【66】

氏名	大崎基史
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 22700 号
学位授与年月日	平成21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	Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters by Cyclodextrins (シクロデキストリンによる環状エステル類の開環重合)
論文審査委員	(主査) 教授 原田 明 (副査) 工学研究科教授 宇山 浩 教授 青島 貞人

論文内容の要旨

シクロデキストリン (CD) は環状のモノマーであるラクトン (環状エステル) と包接錯体を形成する。X線結晶構造解析により、その構造について検討を行い、環状モノマーとの CD の相互作用の観察に成功した。

CD と環状エステルを混合し、一切の助触媒や溶媒を用いずに 100 °C に加熱すると、CD は環状エステルの開環重合を開始し、ポリマー鎖の末端に CD が結合したものを与えた。モノマーが CD の空孔に取り込まれて反応が進行していることが分かった。このような機構は酵素 (基質を非共有結合で取り込み、生成物を放出する) と類似している。

以上の結果を踏まえて、桂皮酸修飾 CD の桂皮酸基を光異性化により変形させることで、モノマーの取り込み、重合活性が変化する系の構築を試みた。光異性化により重合活性の ON/OFF を切り替えることに成功した。

さらに我々は、末端に CD が結合したポリエステルが、他の CD とポリ擬ロタキサン構造を形成していることを見出した。擬ロタキサンの形成はポリエステルの再生長に必須であることが分かった。ポリエステルの末端に結合する CD が重合活性な反応部位であることが分かった。また、生体において生成ペプチドのフォールディングを補助するシャペロンタンパクのように、生長するポリマー鎖を包接する CD はポリマー鎖の活性な状態を維持する役割を担っていることが分かった。CD は、酵素のようにモノマーの転化を行うだけでなく、シャペロンタンパクのようにポリマー鎖の折りたたみも行うという二つの機能があることが分かった。

ポリマー鎖に包接する CD 残基を共有結合で活性部位となる CD に結合した新規 CD ダイマー触媒の構築を行った。CD ダイマーはより高い触媒活性を有していることが分かった。CD ダイマーのひとつの CD は環状エステルの開環重合の反応活性部位として、モノマー転化を行っていることが分かった。一方、もうひとつの CD は

生長するポリマー鎖を包接するクランプとして機能し、反応活性部位の CD の触媒能を発現させていた。このような機能は、生体のクランプタンパク（複製される DNA を包接し、転写を補助する）と類似している。

上記の重合系を利用して、超分子球状触媒系の構築を行った。CD を球状に会合させたナノ粒子を調整した。このナノ粒子は環状エステルの開環重合を助触媒や溶媒なしで行い、その表面からオリゴマーを生長させていた。ナノ粒子は中空となっており、球状構造と内部の空間が重合挙動の発現に重要であることが分かった。オリゴマーが結合したナノ粒子に CD を添加することで、オリゴマーと CD の擬ロタキサンを形成させた。CD ナノ粒子の核と表面に擬ロタキサンを持つ層状構造の形成に成功した。この擬ロタキサンの形成はナノ粒子によるさらなる重合を可能とした。あるウィルスは球状の多層構造を有しており、その表面より RNA 鎖を放出する。このようなナノ粒子の挙動はウィルスを想起させる。

本研究は、超分子触媒科学に貢献するものであり、環境適合型の生分解性ポリマーの工業的応用への可能性を有するものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は新たな高分子合成法の開発とその方法による新たな高分子の生成とその構造、機能に関する論文である。近年、資源やエネルギーの枯渇、地球温暖化、環境問題など、人類の存亡に関わる問題が顕在化してきた。高分子合成においても、従来の石油を原料とする汎用高分子は安定がゆえに自然界で分解せず、環境に取り残され、多くの問題を残している。本論文ではシクロデキストリンというグルコースの環状化合物を用いて、ラクトンという環状のエステルを重合させることにより、自然界でも分解できる生分解性の高分子を得ている。しかも、論文では重合はシクロデキストリンとラクトンモノマーを溶媒無しで単に混合し過熱するだけで進行し、ポリマーが得られることを見出している。しかも重合反応はモノマーにより選択的に起こり、またモノマーはシクロデキストリンとポリマーの生長鎖との間に挿入されて進行するという、天然の重合酵素と良く似た仕組みで進行する。さらにすべてのモノマーがポリマーに変換した後、さらにモノマーを添加するとさらに重合反応が進行してより長いポリマーが生成する。ところが、生成したポリマーは更なる重合を進行させない。本論文では生長しているポリマー鎖がシクロデキストリンにより取り込まれることにより伸張され、さらなる重合が進行することを見出している。この発見もこれまでの高分子合成法では見出されていなかったことであるが、生体内での重合酵素による DNA の重合の様式と良く似ている。さらに本論文ではシクロデキストリンの 2 量体を合成し、この 2 量体がさらに良い重合触媒となることを見出している。すなわち、 β -シクロデキストリンは重合の触媒活性点として働き、結合したシクロデキストリンは生成したポリマー鎖をうまく送り出す役割をはたし、より長いポリマーを効率よく生成することを見出している。

本論文では高分子合成においてきわめて新しい方法を見つけ出し、また生成したポリマーは高分子鎖の一端にシクロデキストリンが結合したきわめて珍しい構造のポリマーであり、これまでに実現できなかったことを実現したものである。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。