

Title	Investigation of supramolecular science using molecular recognition and rotaxane formation properties of cyclodextrin
Author(s)	小柳, 昂平
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/61478">https://hdl.handle.net/11094/61478</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 論文内容の要旨

氏名 ( 小柳 昂平 )

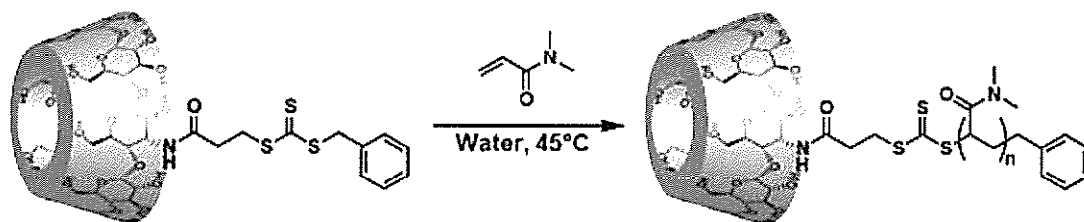
論文題名

Investigation of supramolecular science using molecular recognition and rotaxane formation properties of cyclodextrin  
 (シクロデキストリンの分子認識能とロタキサン形成能を利用した超分子科学に関する研究)

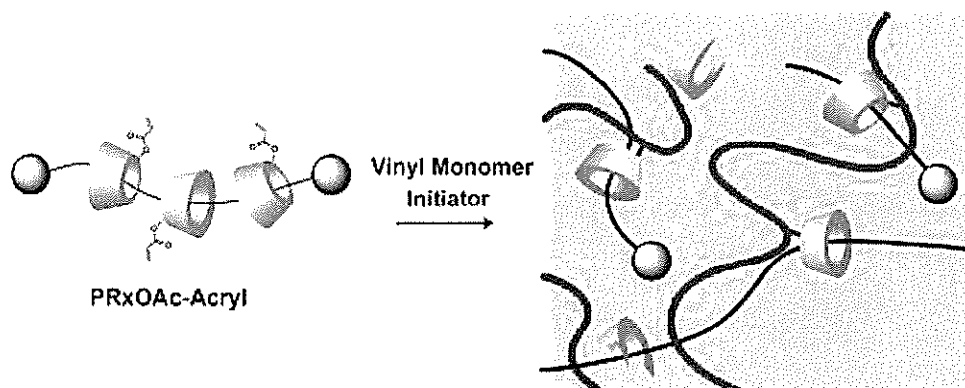
論文内容の要旨

本博士論文では、シクロデキストリン(CD)と低分子との包接錯体形成を利用した重合触媒の機能化とCDと高分子とのロタキサン形成を利用した高分子材料の機能化を行った。

2章では、 $\alpha$ CDを基質認識部位として導入した超分子触媒の開発について説明している。Reversible Addition-Fragmentation Transfer (RAFT) 重合の機構を利用して、RAFT剤に $\alpha$ CDを導入した $\alpha$ CD-CTAを新たに合成し、CDの分子認識が働く水中での重合挙動について評価した。モノマーとの包接錯体形成が重合挙動に及ぼす影響を評価するために、競争ゲスト分子の存在下で重合を行ったところ競争ゲスト無しで重合した条件よりも収率の低下などが確認された。このことから、RAFT剤に導入した $\alpha$ CDとモノマーとの包接錯体形成が、重合反応の進行に重要な役割を果たしていることが示唆された。



3章では、ポリロタキサン架橋剤を用いた高延伸性の高分子材料の開発について説明している。ポリエチレングリコールと水酸基がヒドロキシプロピル化された $\alpha$ CDとからなるポリロタキサンを原料に用いて、アクリロイル化・アセチル化を施すことで重合性かつ溶解性が改善されたポリロタキサン架橋剤(PRxOAc-Acryl)を調整した。得られたPRxOAc-Acryl と汎用のアクリル酸エステルであるアクリル酸エチル・アクリル酸ブチルとのバルク条件でのラジカル共重合によってビニルポリマーがトポロジカルに架橋された高分子材料(PEA-PRxOAc, PBA-PRxOAc)を作成した。通常の化学架橋剤を用いて同様に作成したPEA-BDA, PBA-BDAとの力学特性の比較を行ったところ、トポロジカル架橋体はより高い延伸性とタフさを示した。



## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 小柳 昂平 )		
	(職)	氏 名
論文審査担当者	主 査	教授 山口 浩靖
	副 査	特任教授 原田 明
	副 査	教授 青島 貞人
	副 査	教授 井上 正志
	副 査	講師 高島 義徳
<b>論文審査の結果の要旨</b>		
<p>本博士論文は、シクロデキストリン(CD)の形成する超分子構造の持つ動的な性質を高分子科学に取り入れることで、共有結合のみでは達成する事の難しい機能を付与した研究成果が記載されている。</p> <p>大きく分けて二つの柱から構成されている。その一つとして<math>\alpha</math>CDを基質認識部位として導入した超分子触媒の開発について説明している。reversible addition-fragmentation transfer (RAFT) 重合の機構を利用して、RAFT剤の非開裂基側にカルボキシル基を持つRAFT剤と3-NH<sub>2</sub>-<math>\alpha</math>CDとの縮合反応によって<math>\alpha</math>CD-CTAを新たに合成し、CDの分子認識が働く水中での重合挙動について評価した。アクリルアミド(AAm)・アクリル酸(AA)・ジメチルアクリルアミド(DMA)の三種類について水中で<math>\alpha</math>CD-CTAを用いた重合を行ったところリビング重合が進行した。モノマーとの包接錯体形成が重合挙動に及ぼす影響を評価するために、競争ゲスト分子として1,6-hexanediolの存在下での重合を行ったところ、競争ゲスト無しで重合した条件よりも収率が低下した。また、DMAの重合時の反応速度定数をtime-conversionのプロットから算出すると競争ゲストの存在下では反応速度定数が低下していること確認された。このことから、<math>\alpha</math>CD-CTAを用いた重合系では、包接錯体を形成したモノマーが溶液中にフリーで存在するモノマーと比較して優先的に反応していることが明らかとなった。このように、ラジカル重合系において基質認識部位がモノマーを重合活性部位へと供給する働きを確立した。</p> <p>二つ目の課題において、可動性の架橋点の導入による高延伸性の高分子材料を開発している。ポリロタキサン架橋剤を用いてラジカル共重合という簡便な手法でトポロジカル架橋高分子材料を調製し、その力学特性評価を行った。ポリエチレングリコールと水酸基がヒドロキシプロピル化された<math>\alpha</math>CDと末端封鎖基のアダマンタン部からなるポリロタキサンを原料に用いて、アクリロイル化・アセチル化を施すことで重合性と溶解性・相溶性が改善されたポリロタキサン架橋剤 (PRxOAc-Acryl) を調製した。得られたPRxOAc-Acrylを汎用のアクリル酸エステルであるアクリル酸エチル(EA)・アクリル酸ノルマルブチル(nBA)に溶解させ、開始剤を加えてバルク条件下でのラジカル共重合によってビニルポリマーがトポロジカルに架橋された高分子材料(PEA-PRxOAc, PBA-PRxOAc)を作製した。通常の化学架橋剤ブタンジアクリレート(BDA)を用いて同様に作製したPEA-BDA, PBA-BDAとの力学特性の比較を引っ張り試験にて行ったところ、トポロジカル架橋体はより高い延伸性とタフさを示した。可動性架橋点の効果を明らかにするために、応力緩和試験と繰り返し引っ張り試験によるヒステリシスの有無を確認した。応力緩和試験では、トポロジカル架橋ポリマーは化学架橋ポリマーと比較してより長い時間をかけて顕著に大きな応力緩和を示した。繰り返し引っ張り試験でも、ヒステリシスをほとんど示さない化学架橋ポリマーに対して、トポロジカル架橋ポリマーは低歪の変形でも明確なヒステリシスを示しており、架橋点の可動性が示唆された。</p> <p>このように本研究では、CDが形成する超分子構造の持つ動的な性質を高分子科学へと適応し、新たな機能性を付与することに成功した。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。</p>		