

審査の結果の要旨

氏名 田村 潔

D-グルコースの環状オリゴ糖であるシクロデキストリン (CD) はポリエチレングリコール (PEG) を包接し、ポリロタキサンを形成することが知られている。本論文は、修飾 CD と末端修飾 PEG の包接複合体を多官能性モノマーとして利用した架橋高分子の合成とその構造解析について述べたもので、全4章により構成されている。

第1章は序論であり、CD および現在までに詳しく研究されてきた CD/高分子包接化合物の構造・性質、CD を動く架橋点としたスライドリングゲルについて紹介すると共に、本論文の主題である修飾 CD と末端修飾高分子化合物の包接化合物形成能を利用した架橋高分子の合成とその期待される性質について述べている。

第2章は3節より構成されており、モノアミノ化した α 、 β 、及び、 γ -CD と PEG ジカルボン酸を用いたトポロジカル・ブランチポリマーの合成とその構造解析について述べている。

第1節では、CD の種類に関わらず、モノアミノ CD と分子量 3000 の PEG ジカルボン酸の縮合生成物中には、PEG の両末端を CD で修飾しただけのダンベル型分子のほかに、CD が PEG を「疎」に包接して架橋点となっているトポロジカル・ブランチポリマーが含まれていることを、NMR スペクトル測定、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) による分子量測定、質量分析法を用いて示している。また、縮合生成物の GPC 溶出曲線を波形分離して、全縮合生成物中の架橋高分子の割合、縮合生成物中の架橋点として関与している CD の割合、PEG 鎖 1 本を包接している CD の平均分子数を定量的に評価する方法を確立し、実際に評価した。いずれのパラメータも縮合反応時のモノアミノ CD と PEG ジカルボン酸の濃度が高いほど高い値を示したことから、トポロジカルな架橋点の形成、すなわち、「疎」なモノアミノ CD/PEG ジカルボン酸包接形成は平衡反応に支配されていることを明らかにしている。また、縮合生成物中の架橋高分子の割合、縮合生成物中の架橋点として関与している CD の割合は CD の種類によらずほとんど一定であったことから、モノアミノ CD/PEG ジカルボン酸包接化合物形成能は CD の種類にほとんど依存しないと述べている。

第2節では、第1節で得られた縮合生成物中の CD/PEG 分子内包接構造について述べている。低分子化合物と CD 間の包接複合体形成に関わる結合定数の定量法を応用して縮合生成物中の空の CD を定量する方法を確立し、縮合生成物中の CD 分子の状態を、架橋点形成 CD、分子内包接 CD、空の CD に定量的に分類している。分子内包接 CD の割合は、モノアミノ α CD の場合のほうがモノアミノ β CD の場合よりも高く、また縮合反応時のモノアミノ CD と PEG ジカルボン酸の濃度に依存しなかったことから、分子内型モノアミノ CD/PEG 包接構造は、シクロデキストリンの空孔の大きさに依存したモノアミノ CD と PEG ジカルボン酸の末端の相互作用によるものであると述べている。

第3節では、縮合生成物中のトポロジカル架橋点数の、PEG 分子量に対する依存性を評価している。縮合反応において、PEG の分子鎖数は一定にし、EG ユニットの濃度を分子量と比例して変化させたところ、PEG 分子量の増大とともに縮合生成物中のトポロジカル・ブランチポリマーの割合の増加が示唆されたことから、「疎」な CD/PEG 包接複合体形成能が PEG の分子鎖末端数ではなく、繰り返し単位であるエチレングリコール (EG) ユニットの濃度に依存すると述べている。

第3章では、ジアミノ化した α 、 β 、及び、 γ -CD と PEG ジカルボン酸の縮合生成物について述べている。縮合反応におけるジアミノ CD と PEG ジカルボン酸濃度を高くすることによりゲル化が見られたことから、ジアミノ CD/PEG ジカルボン酸包接化合物形成がゲル化に寄与していると述べている。また、得られたゲルは水だけでなく、ジメチルホルムアミド、クロロホルム中でも膨潤することを明らかにしている。

第4章では、本論文の総括と展望を述べている。

以上のように、本論文では、アミノ化 CD と PEG ジカルボン酸を用いた、修飾 CD と末端修飾高分子の包接複合体形成能を利用した新規な架橋高分子の合成法と、架橋高分子中に含まれる CD/PEG 包接構造の定量的な評価法について述べている。また、現在までほとんど研究されていない溶液中での CD/PEG 包接化合物についても考察がなされている。これらの成果は CD と高分子化合物の包接複合体形成能を用いた高分子合成の発展に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。