

論文審査の結果の要旨

氏名 高橋 祥子

本論文は5章からなり、第1章は序論、第2章は実験方法、第3章は構造、第4章はダイナミクス、第5章は結論について述べられている。

1章の序論にて、集合体とポリロタキサン、ポリロタキサンの種類、シクロデキストリンと包接錯体、そして PEG と α -CD の包接錯体形成について解説し、本研究の目的としているポリマー鎖とシクロデキストリンの包接錯体形成メカニズムの現状の理解と課題について述べた。

2章においては、基板上での錯体形成を追跡可能な測定手法と錯体形成に関連する理論的背景について解説した。中性子反射率、表面プラズモン共鳴 (SPR)、X 線散乱測定、プロトン核磁気共鳴分光法(^1H NMR)、GPC に関する実験とその理論的背景、さらに結晶化に関する理論的研究を紹介した。

3章においては、基板上に PEG 分子を固定することにより、錯体同士の凝集・沈殿を防いだ状態で包接錯体形成反応を観察し、詳細な包接錯体形成のダイナミクスを測定した。溶液中での包接錯体層の構造観察には中性子反射率を、錯体層中の分子の配向性の観察には斜入射広角 X 線散乱測定を、包接錯体形成量の時間変化の観察には表面プラズモン共鳴測定を用いた。さらに、調製する PEG ブラシの分子量や面密度、 α -CD 溶液の濃度の錯形成への依存性を調べた。その結果、基板上への PEG の固定により包接錯体同士の無限の凝集を防ぎ、錯体構造の詳細や錯形成の時間発展について初めて明らかにすることができた。PEG と α -CD の包接は、 α -CD の結晶化を駆動力として起こり、結晶成長と同じシグモイド型の時間発展を示すことを明らかにした。PEG の分子量の増加と共に、伸び切り結晶、折りたたみ結晶と変化し、結晶成長と包接機構が変化した。

基板上に固定した PEG と α -CD による包接錯体層は、10 nm 近傍の特徴的な厚みを持つことがわかった。この厚みは α -CD 溶液濃度などの錯形成条件を変えても一定であった。 α -CD 溶液濃度が低い、PEG 分子量が小さい、もしくは PEG 密度が小さい条件の方が規則的な包接錯体を形成することがわかった。錯形成の過程では、分子量が大きい PEG では α -CD による包接とともに PEG の凝縮が起こり、その後包接錯体層の厚みと包接率が増加して、最終的には基板面に垂直な折り畳み結晶の形成に至った。一方、分子量が小さい PEG では長い PEG で見られたような PEG の凝縮は起こらず、包接錯体形成開始から一貫して錯体層の厚みと包接率の上昇が見られ、最終的には PEG が伸びきって傾いた包接錯体結晶が形成された。いずれの場合でも、包接錯体形成は核形成と成長の様式で進行し、包接の進行は結晶化により制御されていることが明らかとなった。

4章では平面系で得られた包接錯体形成についての知見が、バルクの錯形成においても有効か判断するために、実際にポリロタキサンを合成する実験も行った。3章の結果から、包接錯体形成は核形成と成長の様式で進行し、包接初期段階で PEG 鎖の凝縮が起こっていることがわかった。そこで、バルクでの錯形成において、低分子量の PEG を核形成剤として用いることで包接を促進し、包接錯体部分が分子間で凝集する前に多くの α -CD を PEG 上に導入し、高包接率のポリロタキサンを合成することを試みた。系中に異なる分子量の PEG を添加した場合の包接錯体形成について、形成された包接錯体の末端を封鎖し、ポリロタキサンを合成することで調べた。分子量 35k の PEG の包接錯体反応時に分子量 400 の PEG を添加することで、分子量 35k の PEG のみで包接錯体形成を行った場合よりも高い包接率のポリロタキサンが合成された。包接反応時間の増大とともに合成されるポリロタキサンの分子量は増加した。異なる時間包接錯体形成を行った錯体試料について広角 X 線散乱測定を行ったところ、反応時間の増大に伴い、PEG400 と α -CD の錯体の存在を示すピークの強度が減少していった。この結果から、はじめ α -CD が PEG400 上で凝集してできた核が PEG400 と解離したものが PEG35k 上に集積し、より安定な長鎖 PEG 上の包接体が増加していくことで高包接率の包接錯体が出来たと考えられる。以上のように、異分子量 PEG を系中に混合した場合の包接錯体形成反応では、低分子量 PEG 上で形成された α -CD 凝集核が高分子量 PEG 上に移動し、高分子量 PEG 由来の高包接率ポリロタキサンが合成されるが明らかになった。異分子量 PEG の添加によってポリロタキサンの包接率を制御した報告例はないため、この方法は新しい包接率制御法としても期待される。

5章では、以上の内容を総括した。この研究を通して、結晶化に駆動された包摂のメカニズムを初めて実験的に示した。この研究成果の当該分野への寄与は非常に大きい。

本論文の内容において、第3章は伊藤耕三、横山英明との共同研究、第4章は加藤和明、伊藤耕三、横山英明との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行い解析したものであり、論文提出者の寄与が十分であると判断される。したがって、博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1,999 字