

Title	-シクロデキストリン-高分子包接化合物のX線構造解析
Author(s)	菱山, 知幸
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2784
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎, 材料科学研究科, 修士

α -シクロデキストリン-高分子包接化合物のX線構造解析

菱山 知幸 (佐々木研究室)

【目的】 α -CDと高分子からなるポリロタキサン型コンプレックスの構造をX線回折法により明らかにする。高分子として、ポリエチレングリコール (PEG) およびポリ (ϵ -L-リシン) (PL) を用いた。

【実験】 α -CDおよびPEGそれぞれの水溶液を所定の濃度に調整し、それを混合しコンプレックスを形成させた。白濁した水溶液をゆっくりろ過することにより、微結晶が堆積したフィルム状の試料 (いわゆる単結晶マット) を得た。乾燥過程における構造変化をX線回折により追跡した。透過型X線散乱装置 (RAXIS) を用い、単結晶マット小片のフィルム面に対し平行にビームを入射することで配向状態を調べた。粉末として得られた試料については、対称反射光学系の粉末X線回折計 (RINT) を用い積算測定を行った。 α -CD-PL同様の測定を行った。

【結果】 α -CD-PEGのRAXIS画像から、PEG分子鎖はフィルム面に垂直な方向 (図1の上下方向) に選択的に配向していることが分かった。 α -CD分子は2量体で1周期 c し、 c 軸方向から見た投影では六方晶状にパッキングしている。表1に示すように、40°Cで24時間真空乾燥した試料 (1)、それをさらに室温で310時間放置した試料 (2)、(1) をさらに180°Cで1時間真空乾燥した試料 (3) の回折データから、脱水過程において縦および横方向の単位格子サイズが段階的に縮小することが分かった。この時、隣り合ったCD環は、同じ高さでなく c 軸方向に規則的にずれることが分かった。これは、隙間を埋めるような α -CD分子のパッキングが有利であるためだと思われる。

α -CD-PEGのRAXISおよびRINTの回折データから赤道線X線反射を分離し、その実測強度データから c 軸投影電子密度分布を求めた (図2)。ポリロタキサンの断面構造が明瞭に現れている。

また、 α -CD-PEGの結晶構造モデルを構築し、Linked-atom Rietveld法を用い散乱曲線のシミュレーションを行い、RINTで得たX線散乱曲線と比較した。

α -CD-PLについて、ポリロタキサン構造を示唆するX線散乱曲線が得られた。

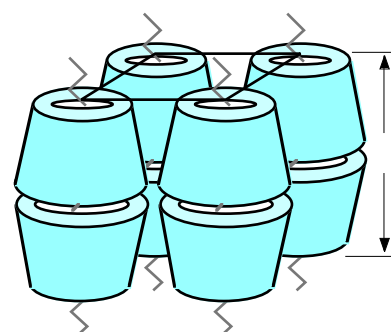


Fig. 1. Molecular packing model in α -CD-PEG complex.

Table 1. Unit-cell dimension

	a	c
40°C, 24h, vacuum		
180°C, 1h, vacuum		

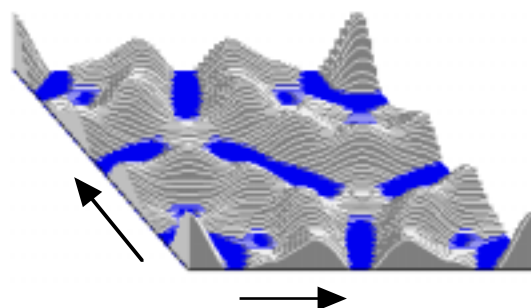


Fig. 2. Electron-density distribution in the equatorial projection of α -CD-PEG complex.

keywords ポリロタキサン、 α -シクロデキストリン、X線構造解析