

Title	高分子-シクロデキストリン包接化合物の構造形成
Author(s)	前川, 正成
Citation	
Issue Date	2004-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3109
Rights	
Description	Supervisor:佐々木 伸太郎, 材料科学研究科, 修士

【緒言】 シクロデキストリン(CD)と高分子からなる擬ポリロタキサン型包接化合物(IC)の結晶構造をX線回折法により調べた。各成分のサイズに着目し、IC 形成能を調べた。

【実験】 高分子としては、由井研究室 Hak Soo Choi 氏より提供された、太さの異なるセグメントから成るポリ乳酸(PLLA)-ポリエチレングリコール(PEG)-PLLA (A-B-A 型三元ブロック共重合体)、PEG、および、両末端をアミノ基で修飾したポリプロピレングリコール(PPG-NH₂)を用いた。また、 γ -CD と PEG または PPG-NH₂ のそれぞれの水溶液を所定の濃度に調整し、それを混合し常温で放置して IC を形成させた。白濁した溶液をゆっくりとろ過することにより、微結晶片が堆積した薄膜試料(単結晶マット)を作製した。乾燥させた単結晶マットの構造を、平板イメージプレートを装備した透過型X線回折装置(RAXIS- II c, リガク社製)を用いて調べた。マット小片の膜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。

【結果および考察】 α -CD は PEG と六方晶型の IC(図 1b)を形成するが、分子鎖の太い PPG とは IC を形成しないことが知られている。PLLA は PPG と同程度の太さと考えられるが、PLLA-PEG-PLLA と α -CD は PEG- α -CD IC と同型の IC を形成することがわかった(図 1c)。中間ブロックの PEG 鎖の存在によって IC 構造が安定化され、PLLA ブロックの部分まで包接されたものと考えられる。

PEG- γ -CD IC の RAXIS 画像の特徴から、PEG 分子鎖は膜面に垂直な方向に配向していることがわかった。PPG- γ -CD IC について原田らの報告した XRD 曲線は六方晶構造($a = 16.9 \text{ \AA}$)で説明できたが、本研究で測定した(PPG-NH₂)- γ -CD IC および PEG- γ -CD IC は、低分子化合物の γ -CD IC と同じく、正方晶構造($a = b = 23.7 \text{ \AA}$ 、 $c = 23.1 \text{ \AA}$)をとっていることがわかった。 c 軸方向については、PEG- α -CD IC では CD2 分子で繰り返す二量体構造であるが、 γ -CD IC では $c = 23.1 \text{ \AA}$ であることから、3個の γ -CD で繰り返す三量体構造で、CD 環間の水素結合の様式に、head-to-head、tail-to-tail および head-to-tail の3種類があることが示唆された。さらに、PEG- γ -CD IC および(PPG-NH₂)- γ -CD IC 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構造因子を求め、 c 軸投影構造フーリエ合成を行なった。2本の PEG 鎖が包接された擬ポリロタキサンの断面構造が明瞭に現われている(図2)。

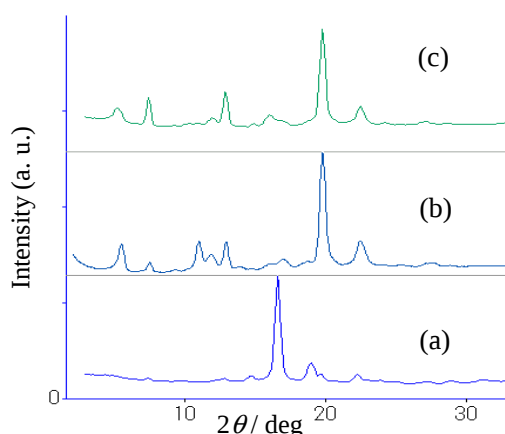


Fig. 1. XRD patterns of PLLA (a), PEG- α -CD IC (b), and Tri-1- α -CD IC (c).

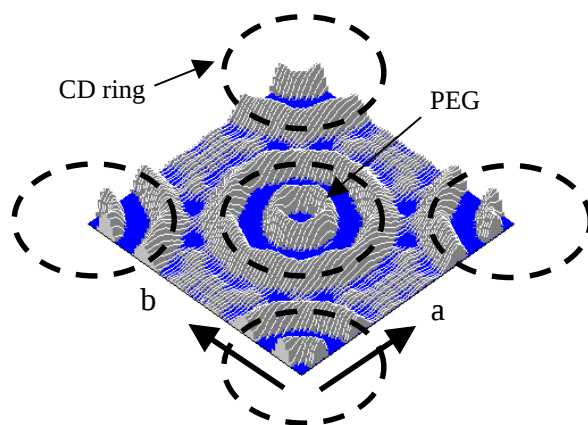


Fig. 2. Electron density distribution in the equatorial projection of PEG- γ -CD IC.

【Keywords】 ポリロタキサン、シクロデキストリン、包接化合物、X 線構造解析、フーリエ合成