

## 論文内容の要旨

博士論文題目 Study and review on the axle-axle interaction of rotaxane through preparation of pseudo-polyrotaxane and formation of stereocomplex

氏名 CHOI JAEYEONG

### (論文内容の要旨)

これまでにロタキサンの軸成分同士の相互作用を検討した研究例はほとんどない。本学位論文では、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)がステレオコンプレックスを形成することに着目し、軸成分としてステレオコンプレックス形成が可能となるポリ乳酸(PLA)とポリエチレングリコール(PEG)の共重合体を、輪成分としてPEGとロタキサン形成が可能となるシクロデキストリン(CD)を輪成分として、それぞれ選択して、ロタキサンの軸構造同士の相互作用を調べている。本論文で初めてロタキサンのステレオコンプレックス形成を示した。本学位論文は第1章から第6章で構成されている。

第1章ではこれまでの超分子化学、ロタキサン、ステレオコンプレックスに関する研究背景の概観を示すとともに、本研究の目的と意義を明らかにしている。

第2章では、ロタキサン形成とステレオコンプレックス形成について、軸構造の効果を調べている。DOSY, NOESYによる分析からロタキサン形成を確認し、軸当たり2~4個のCDが存在することが分かった。この後、これらを相互作用させてステレオコンプレックスの形成をFT-IR, XRD, DSCの分析から確認した。これはロタキサンがステレオコンプレックス形成をする初めての例であり、軸成分の共重合体の構造に依らず、CDはPEG部分に存在しており、ステレオコンプレックス形成することを、初めて見出した。

第3章では、ロタキサン形成とステレオコンプレックス形成について、輪成分の大きさの効果を調べている。軸成分としてPLA-PEGのトリブロック共重合体を選択し、輪成分としてアルファCD, ベータCD, およびガンマCDを選択して検討した。ベータCDの場合は軸当たりのCD導入率が0.2個程度となったが、これは低い溶解性によるものと考えられる。また、ガンマCDの場合には6~7個程度となったが、大きな環サイズのために軸と環の相互作用が変化していることに依るものと考えられた。これに対して、いずれの場合においても、ロタキサン形成後に全てステレオコンプレックスを形成することが示された。

第4章では、ステレオコンプレックス形成とロタキサン形成の調製順序の影響を調べている。アセトン、クロロホルム、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒を水に添加することで高分子間相互作用をうまく調節した。しかし、一度ステレオコンプレックス形成が強固に形成された条件ではロタキサンはほとんど形成されず、調製順序が重要であることを明らかとした。

第5章では、ロタキサンの軸成分同士の相互作用を調べる高分子試料として、新しくロタキサンの輪構造に軸成分をさらに結合させた新しい高分子構造を調製している。

第6章では、本論文の総括が示されている。本学位論文で実証したロタキサンのステレオコンプレックス形成は、これまでにない新しい高分子構造であり、今後の超分子化学において新しい分野を確立したと言える。

## (論文審査結果の要旨)

高分子が化学結合を介して結合しているのに対して、超分子は化学結合を用いず相互作用によって集合体を形成するものであり、ロタキサンはその一つである。これまでに報告されているロタキサンは、輪成分と軸成分の相互作用ととらえることができ、輪成分同士の相互作用についていくつか報告されている。しかし、ロタキサンの軸成分同士の相互作用を検討した研究例はほとんどない。本論文では、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)がステレオコンプレックスを形成することに着目し、軸成分としてステレオコンプレックス形成が可能となるポリ乳酸(PLA)とポリエチレングリコール(PEG)の共重合体を、輪成分としてPEGとロタキサン形成が可能となるシクロデキストリン(CD)を輪成分として、それぞれ選択して、ロタキサンの軸構造同士の相互作用を初めて調べている。本論文の主要な結果は以下のとおりである。

1. まずロタキサン形成とステレオコンプレックス形成について、軸構造の効果を調べている。PLLAとPDLAを有する、それぞれ三種類のPLAとPEGのジブロック共重合体およびトリブロック共重合体を合成して相互作用させたところ、DOSY, NOESYによる分析からロタキサン形成を確認し、軸当たりには2~4個のCDが存在することが分かった。この後、これらを相互作用させてステレオコンプレックスの形成をFT-IR, XRD, DSCの分析から確認した。これはロタキサンがステレオコンプレックス形成をする初めての例であり、軸成分の共重合体の構造に依らず、CDはPEG部分に存在しており、PLLAおよびPDLAが相互作用してステレオコンプレックス形成することを、初めて見出した。

2. 次にロタキサン形成とステレオコンプレックス形成について、輪成分の大きさの効果を調べている。軸成分としてPLA-PEGのトリブロック共重合体を選択し、輪成分としてアルファCD, ベータCD, およびガンマCDを選択して検討した。まずロタキサン形成において、ベータCDの場合は軸当たりのCD導入率が0.2個程度となったが、これは低い溶解性によるものと考えられる。また、ガンマCDの場合には6~7個程度となったが、大きな環サイズのために軸と環との相互作用が変化すること依るものと考えられた。これに対して、いずれの場合においても、ロタキサン形成後に全てステレオコンプレックスを形成することが示された。

3. またステレオコンプレックス形成とロタキサン形成の調製順序の影響を調べている。アセトン、クロロホルム、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒を水に添加することで高分子間相互作用をうまく調節した。しかし、一度ステレオコンプレックス形成が強固に形成された条件ではロタキサンはほとんど形成されず、調製順序が重要であることを明らかとした。

4. ロタキサンの軸成分同士の相互作用を調べる高分子試料として、新しくロタキサンの輪構造に軸成分をさらに結合させた新しい高分子構造を調製している。

以上、本論文では、ロタキサンの軸成分同士の相互作用を初めて検討したものであり、軸成分の効果、輪成分の効果、および調製順序の効果をまとめている。学術的にも大きな意義があり、審査委員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として価値あるものと認めた。