

Title	-シクロデキストリンからなる分子チューブによって形成される超分子ネットワークの溶液特性
Author(s)	西端, 良介
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2772
Rights	
Description	Supervisor: 由井 伸彦, 材料科学研究科, 修士

-シクロデキストリンからなる分子チューブによって形成される
超分子ネットワークの溶液特性

西端 良介 (由井研究室)

【緒言】 非共有結合的な相互作用を利用して、様々な形態や機能を持つ超分子集合体を構築しようとする試みが注目を集めている。最近、グルコース 6 単位からなる環状分子である α -シクロデキストリン(α -CD)を直鎖状に架橋した分子チューブ(MT)が合成された¹⁾。MT を構成する α -CD の空洞内は疎水性であるため、MT は疎水性の分子と包接錯体を形成する²⁾。これまでに本研究室では、セチル基を水溶性多糖であるデキストラン(Dex)にポリエチレンオキシド(PEO)を介して側鎖として導入したポリエチレンオキシドモノセチルエーテル-グラフト-デキストラン(C_{16} PEO-g-Dex)を合成した。 C_{16} PEO-g-Dex と MT の混合溶液は、 C_{16} PEO-g-Dex 単独の溶液と比較して著しい粘度の上昇が確認された³⁾。この結果は、 C_{16} PEO-g-Dex が、側鎖のセチル基と MT による包接錯体形成を介して架橋されたためと考えられる。本研究では、MT と C_{16} PEO-g-Dex からなる超分子ネットワークの溶液特性について、粘度の溶液濃度依存性から検討した。

【実験】 MT を既報¹⁾に従って合成した($M_n = 1.0 \cdot 10^4$; α -CD9 量体)。 C_{16} PEO-g-Dex は、4-ニトロフェニルクロロホルメートにより活性化したデキストラン($M_n = 4.0 \cdot 10^4$)と、アミノ化ポリエチレンオキシド-モノセチルエーテル(C_{16} PEONH₂, $M_n = 1.25 \cdot 10^3$)を反応させることにより得た。MT と C_{16} PEO-g-Dex の混合水溶液に対して粘度測定を行い、各濃度(0.7 - 4.2 wt%)における比粘度(η_{sp})を算出した。さらに、Huggins プロット(式(1))から極限粘度($[\eta]$)と Huggins 定数(k_H)を求めた。参照実験として、Dex 水溶液(0.5-3.0 wt%)、及び C_{16} PEO-g-Dex 水溶液(0.5-3.0 wt%)に対しても同様の解析を行った。

【結果と考察】 デキストラン 1 分子に対する C_{16} PEONH₂ の導入数は ¹H-NMR のピーク積分値から約 3 であることを確認した。粘度測定では、各溶液の比粘度の大小関係は既報とよく一致した³⁾。Table に Huggins plot から得られた各溶液に対する極限粘度($[\eta]$)と Huggins 定数(k_H)の値を示す。Dex 水溶液の場合、Mark-Houwink-Sakurada の式(式(2)), $K = 9.78 \cdot 10^{-4}$, $a = 0.50$)から得られる粘度平均分子量は $3.14 \cdot 10^4$ であり、ほぼ妥当な結果が得られた。2 分子間相互作用の寄与を示す k_H に関しては、Dex 水溶液 < C_{16} PEO-g-Dex 水溶液 < C_{16} PEO-g-Dex と MT の混合水溶液という関係が得られた。

C_{16} PEO-g-Dex 水溶液、 C_{16} PEO-g-Dex と MT の混合水溶液に対する k_H の値($k_H > 1$)は、水溶液中での会合体の形成を示唆しているものと考えられる。特に C_{16} PEO-g-Dex と MT の混合水溶液が大きな k_H の値を示すのは、MT の存在によって 2 分子間の相互作用が促進されていることを示し、MT による包接錯体の形成が関与しているものと考えられる。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (1) \quad k_H ; \text{Huggins 定数}$$

$$[\eta] = KM^a \quad (2)$$

Table Summary of intrinsic viscosity and Huggins constant

Solute	$[\eta]$, cm ³ g ⁻¹	k_H
Dex	17.3	0.50
C_{16} -g-Dex	17.1	1.41
C_{16} -g-Dex + MT	13.8	3.17

- 【参考文献】 1) A. Harada, J. Li and M. Kamachi, *Nature*, **364**, 516-518 (1993).
2) T. Ikeda, T. Ooya and N. Yui, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 830-836 (2000).
3) T. Ikeda, T. Ooya and N. Yui, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 1257-1262 (2000).

Keywords 分子チューブ、超分子ネットワーク、粘度測定、溶液特性