

Title	pH変化によるポリロタキサン中のシクロデキストリン運動性の解析
Author(s)	平澤, 綾香
Citation	
Issue Date	2006-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/3222
Rights	
Description	Supervisor: 由井 伸彦, 材料科学研究科, 修士

pH 変化によるポリロタキサン中のシクロデキストリン運動性の解析

平澤 綾香 (由井研究室)

【緒言】

これまでに当研究室では、ポリロタキサン (PRx) の串刺し状構造に着目した pH 応答型駆動材料を設計してきた。 α -シクロデキストリン (α -CD) とポリエチレングリコール (PEG)、もしくは線状ポリエチレンイミン (PEI) との組み合わせによって、pH 変化に伴ったナノスケールでの滑り運動の可能性を見出してきたが、従来の理論解析法では PRx 形成前後の平衡状態しか解析することができず、PEI のプロトン化と α -CD 移動を証明できなかった。そこで、 α -CD 移動に伴って PRx 末端部位との距離が変化することに着目し、NMR 解析と併せて蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 法を含む蛍光分析から解析することを試みた。

【実験方法】

多数の FITC 導入 α -CD 空洞部に PEI と PEG とからなる ABA 型トリブロックコポリマー (PEI-*b*-PEG-*b*-PEI) を貫通させ、その両末端とアントラセン (AN) でキャップしたポリロタキサン (FITC-PRx-AN) (図 1) を合成した。合成の確認を ^1H NMR、X線回折測定により行い、pH 変化に伴う PRx 中の α -CD 分子の移動を 2D-ROESY NMR、蛍光寿命測定、蛍光偏光解消測定、FRET 測定を行った。

【結果・考察】

^1H NMR および X線回折測定により、FITC-PRx-AN の合成を確認した。2D-ROESY NMR 測定の結果、PEI 二級アミンがプロトン化されている pH 4 の場合、FITC と FITC との間でのみプロトンクロスピークが観察されたが、pH 9 では AN と FITC の強いプロトンクロスピークが観察された。この結果から、トリブロックコポリマー鎖上にある α -CD は、PEI の二級アミンがプロトン化した状態では α -CD 空洞部との反発力によって PEG 鎖上へ移動し、末端部位近傍に存在していることが示唆された。

FRET 解析の結果、pH 上昇に伴う FITC 蛍光スペクトルのレッドシフトが観察された。このことは、AN ドナーからのエネルギー移動の関与を示唆していた。さらに、FITC の蛍光異方性は pH 上昇に伴って低下する傾向が見られた (図 2) ことから、高 pH では FITC 分子の運動性が高くなっていることが示唆された。以上の結果から、pH 上昇に伴った CD 移動が NMR と蛍光分析とから明らかとなった。

[Keywords] シクロデキストリン / ポリロタキサン / pH 応答 / 蛍光 / 運動性 / FRET / NMR

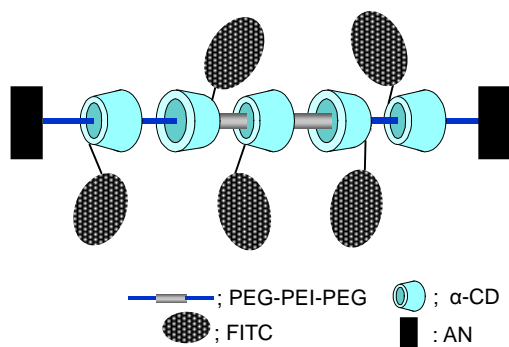


図 1 FITC-PRx-AN

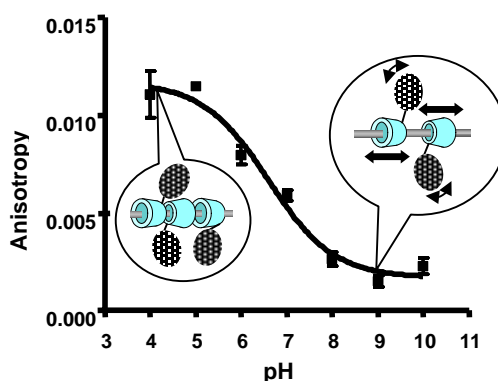


図 2 蛍光異方性測定結果