

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサンの特性を活かした線状 - 環状高分子構造変換
Title(English)	Linear-Cyclic Polymer Structural Transformation Based on Rotaxane Structure
著者(和文)	小川貴裕
Author(English)	Takahiro Ogawa
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9763号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:高田 十志和,手塚 育志,石曾根 隆,大塚 英幸,早川 晃鏡
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9763号, Conferred date:2015/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名： Student's Name	小川 貴裕		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)		

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、ロタキサンの空間結合による構成成分の動的特性を活用し、高分子の一次構造を可逆的に変換することにより物性制御可能な材料の創出を目的として、高分子[1]ロタキサンの合成とその分子スイッチによるトポロジー変換について検討した結果をまとめたものである。

第1章では、前半で高分子の一次構造が物性に大きく影響すること、また一次構造は合成段階で決定されるため通常可逆的に変換できないことを述べた。また、高分子の一次構造の「かたち」に着目すると、単環状高分子は末端と分岐を持たない特異な構造のため、興味深い物性を発現すること、後半では、ロタキサンの空間結合の動的特性について述べ、分子スイッチや高分子の連結点としてのロタキサン構造の可動性が生み出す動的な特性変化について述べた。以上より、高分子の一次構造を可逆的に変換する手法を確立し物性を自在に制御すること目的とし、変換する「かたち」として線状と環状に着目した。線状と環状のトポロジー変換には、[1]ロタキサン構造を用い、高分子鎖上で輪成分のスイッチによる可逆的な変換が可能であることを述べた。

第2章では、サイズ相補性[1]ロタキサンを用いたRotaxane end-cap法により2ステーション型高分子[1]ロタキサンを合成し、高分子末端間の輪成分の可逆的な移動により、線状と環状の可逆的な高分子トポロジー変換が可能であることを述べた。サイズ相補性置換基としてネオペンチル基を用いて、高分子末端をロタキサン化する[1]ロタキサン化剤と[2]ロタキサン化剤を合成した。このロタキサン化剤を用いて高分子末端をロタキサン化し、2ステーション型の高分子[2]ロタキサンおよび[1]ロタキサンを合成した。2ステーション型の高分子[2]ロタキサンによる分子スイッチ特性の評価により、保護基としてTroc基とNs基を用いた段階的な保護、脱保護反応によって輪成分の位置を可逆的に制御可能であることを明らかにした。この分子スイッチを高分子[1]ロタキサンへ応用することで、輪成分の可逆的な移動により高分子の線状-環状可逆的トポロジー変換を達成した。これにより、高分子[1]ロタキサンの動的特性と分子スイッチを組み合わせた可逆的な高分子一次構造変換の有用性を示した。同様に、ロタキサン化剤を用いてブロックコポリマーの末端をロタキサン化し、輪成分の位置変化に伴う物性変化も確認した。さらに輪成分が軸末端へ固定されない場合、輪成分の運動に伴ってブロックコポリマーの「かたち」が変動することを明らかにし、新しい動的な構造体の開発に成功した。

第3章では、Rotaxane-from法による高分子[2]ロタキサンの合成とその閉環メタセシス反応により、効率的に高分子末端へ[1]ロタキサン構造を導入し、得られる高分子[1]ロタキサンのトポロジー変換について述べた。擬ロタキサンを開始剤とするリビング重合を用いたRotaxane-from法により、全ての高分子末端へロタキサン構造が導入され、それに続く軸末端と輪成分上の末端オレフィンの閉環メタセシス反応により[1]ロタキサン化が達成された。末端封鎖基として輪成分であるクラウンエーテルと強く相互作用する3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニルカルバメート基を用いることで輪成分の固定

化がおこり、*N*-アセチル化による線状から環状への簡便な高分子トポロジー変換が達成された。

第4章では、多様な軸ポリマーへの応用を目的とし、汎用性のビニルポリマーを軸ポリマーに用いた高分子[1]ロタキサンの合成を行った。軸末端にエチニル基をもつ[2]ロタキサン化剤を合成し、末端アジド基のポリメチルアクリレートとの Huisgen 反応により効率的に高分子末端のロタキサン化を達成した。得られた高分子[2]ロタキサンの軸末端と輪成分の末端オレフィンの閉環メタセシス反応によって[1]ロタキサン化した後、輪成分の移動による線状から環状へのトポロジー変換を達成した。このように、**Rotaxane end-cap** 法にクリック反応を用いることで効率的に高分子末端の[1]ロタキサン化が可能であり、ATRP などの精密重合法との組み合わせにより様々なポリマーの末端へのロタキサン構造の導入を可能とした。

第5章では、本研究の結果を総括し結論を述べた。

以上にまとめたように、著者はロタキサンの空間結合による構成成分の動的特性を活用し、高分子の一次構造の可逆的な変換法の確立とその構造変換に伴う物性制御を目的として研究を行った。一次構造のなかでも特に「線状」と「環状」に着目し、[1]ロタキサン構造と分子スイッチによる可逆的な輪成分の移動に伴うトポロジーの可逆的な変換を明らかにした。さらに、**Rotaxane-from**法と**Rotaxane end-cap**法による高分子末端への効率的なロタキサン構造の導入と末端封鎖剤によるステーションの導入により、トポロジー変換可能な高分子の簡便な合成法を確立した。

本研究の特徴は、ロタキサンの動的な結合の活用により高分子のトポロジーを可逆的に制御する点であり、高分子鎖1本をひものように自由に扱うことでそのかたちを自由に制御し、ボトムアップ的アプローチでの物性制御が可能となる。この動的特性を利用した高分子は、超分子化学と高分子化学の分野に「トランスフォーマブル高分子」という新しい概念を提供するとともに、外部刺激に応じてトポロジーが可逆変化する新しい刺激応答材料への応用等も期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位(専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name			指導教員(主)： Academic Advisor(main)	高田 十志和	
			指導教員(副)： Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In my doctoral thesis, I summarized the synthesis of macromolecular [1]rotaxane and its polymer topological transformation, which utilize the dynamic feature of rotaxane moiety namely mechanically-interlocked structure and molecular switch.

In chapter 2, I synthesized two station-type macromolecular [1]rotaxane via “rotaxane end-cap method”, which is the terminal modification of the axle polymer using the size-complementary [1]rotaxane. According to the characterization of molecular switch of two station-type macromolecular [2]rotaxane, the wheel position was controlled to be at the polymer termini by stepwise protection-deprotection reaction of station moiety using Troc and Ns substituents as protecting groups. Applying this molecular switch to the macromolecular [1]rotaxane, reversible linear-cyclic polymer topological transformation was successfully achieved. Similarly, the block polymer type macromolecular [1]rotaxane was synthesized by the rotaxane end-cap method, and change in properties associated with the topological transformation were also measured.

In chapter 3, I described an effective synthesis of macromolecular [1]rotaxane and its polymer topological transformation, characterized by two important process: (1)simple and versatile synthesis of macromolecular [2]rotaxane based on the “rotaxane-from method”, (2)efficient cyclization of [2]rotaxane to [1]rotaxane by the intramolecular ring-closing metathesis reaction(RCM). I successfully introduced [2]rotaxane structure to all polymer terminus by using a pseudorotaxane to initiate living polymerization, and then subsequently converted [2]rotaxane to [1]rotaxane structure by RCM of the terminal olefins at the axle polymer and wheel component. The polymer terminus capped with a 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl carbamate moiety worked efficiently as the station of the crown ether wheel component, therefore I achieved the simplified linear-cyclic polymer topological transformation by the N-acetylation of macromolecular [1]rotaxane.

In chapter 4, I synthesized a novel macromolecular [1]rotaxane using versatile vinyl polymer as the axle polymer. First, I synthesized [2]rotaxane containing ethynyl group. By reacting it to polymethylacrylate with azide group at its terminus via Huisgen reaction, I achieved an efficient introduction of rotaxane moiety to the vinyl polymer. Subsequent RCM of the terminal [2]rotaxane moiety yielded macromolecular [1]rotaxane structure. Linear-cyclic polymer topological transformation was then achieved by the transposition of the wheel component of the macromolecular [1]rotaxane.

In chapter 5, I summarized the results of the described chapters and concluded the doctoral thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).