

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	小川 貴裕		
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査	主査	高田 十志和	教授		大塚 英幸	教授
審査員	審査員	手塚 育志	教授	審査員	早川 晃鏡	准教授
		石曾根 隆	教授			

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「ロタキサンの特性を活かした線状-環状高分子構造変換」と題し、全5章から構成されている。

第1章「緒言」では、本研究の背景となる高分子のかたち（トポロジー）とその物性に与える効果（トポロジー効果）およびロタキサンの構造的特性について概観し、可逆的な高分子構造変換の意義と目的について述べている。

第2章「高分子[1]ロタキサンの合成と可逆的線状-環状高分子トポロジー変換」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ている。高い錯形成率で簡便に合成できる2級アンモニウム塩/ジベンゾ-24-クラウン-8-エーテルの包接錯体に対してサイズ相補性置換基のネオペンチル基を末端封鎖剤として用い、高分子末端をロタキサン化する[1]ロタキサン化剤および[2]ロタキサン化剤を合成している。このロタキサン化剤を用いてポリテトラヒドロフランの片末端をロタキサン化し、2ステーション型高分子[2]ロタキサンおよび[1]ロタキサンを合成している。2ステーション型高分子[2]ロタキサンによる分子スイッチモデルの特性評価により、トリクロロエトキシカルボニル基とノシル基を保護基に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できることを明らかにしている。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ている。これにより、ロタキサン構造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ている。また同様に、ロタキサン化剤を用いてブロックコポリマーの片末端をロタキサン化し、輪成分の局在位置変化に伴う物性変化も明らかにしている。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トポロジーが変化することを明らかにし、動的なトポロジーを有する構造体の合成に成功している。

第3章「Rotaxane-from 法を用いた高分子[1]ロタキサンの合成と線状-環状トポロジー変換」では、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、高分子末端へのロタキサン構造の完全な導入と、それに続く軸末端と輪成分上の末端オレフィン部位間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ている。擬ロタキサンのヒドロキシ末端を開始点とし、ジフェニルリン酸を重合触媒として用いたε-カプロラク톤の重合を行い、かさ高いフェニルイソシアナートによる末端封鎖反応により高純度の高分子[2]ロタキサンが高収率で合成されている。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が有効なステーションとして機能することを明らかにし、2級アンモニウム部位の N-アセチル化に伴う簡便な線状-環状高分子トポロジー変換を達成している。

第4章「クリック反応を用いた高分子[1]ロタキサンの合成と線状-環状トポロジー変換」では、ビニルポリマーを軸ポリマーに用いた高分子[1]ロタキサンを合成し、そのトポロジー変換を行っている。軸の両末端にエチニル基とオレフィン部位をもつ[2]ロタキサン化剤と末端アジド基含有ポリメチルアクリレートとの Huisgen 環化付加反応により、高分子末端への効率的ロタキサン構造導入を達成している。得られた高分子[2]ロタキサンの軸末端と輪成分のオレフィン部位間の閉環メタセシス反応により[1]ロタキサン化した後、アンモニウム部位の N-アセチル化による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ている。このように、Rotaxane end-cap 法とクリック反応の組み合わせによる効率的な高分子末端への[1]ロタキサン構造の導入法は、様々なポリマー末端へのロタキサン構造の導入を可能にするものであると述べている。

第5章「総括」では、本論文の各章で得られた結果を総括し、今後の展望について述べている。

これを要する本論文は、ロタキサン構造の高分子末端への効率的導入法を開発するとともに、ロタキサン構成成分の動的特性を活用して可逆的な高分子の線状-環状トポロジー変換を達成したもので、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文として十分な価値があるものと求められる。