

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	-シクロデキストリン含有ロタキサンの合成、構造、および高分子への展開
Title(English)	
著者(和文)	赤江要祐
Author(English)	Yosuke Akae
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10115号, 授与年月日:2016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,小坂田 耕太郎,芹澤 武,大塚 英幸,小山 靖人
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10115号, Conferred date:2016/3/26, 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 Doctor of	（ 工学 ）
学生氏名： Student's Name	赤江 要祐		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、アルキル鎖と $\alpha$ -シクロデキストリン(CD)から構成される単純な構造のロタキサンの合成と特性解析、ならびにそれに基づいて行った構造明確な CD 含有ロタキサン構造を有する高分子の合成について述べたものである。

第 1 章では、CD 含有ロタキサンの合成、構造制御、および高分子系への応用に関する研究背景、ならびに本研究の意義、目的について述べた。

第 2 章では、高分子系に用いることを見据えた単純な構造を持つ CD 含有ロタキサンの合成法、修飾法について論じた。水中で調整した擬ロタキサンに、One-pot で置換フェニルイソシアナートを加えることで、簡便に収率よくロタキサンが得られた。また、NBS によるブロモ基の導入と続く鈴木カップリング反応によりロタキサンの軸末端基の修飾が可能となった。さらに、輪成分である CD のアシル化によってロタキサンが様々な有機溶媒に可溶となった。

第 3 章では、第 2 章で合成したロタキサンの不斉特性解析、蛍光、構造制御法について論じた。CD が導入されることでアキラルなダンベルに生じる、誘起 CD について詳しく解析した。また、ロタキサンを構成する CD のアシル化に伴う誘起 CD の符号の反転が初めて観察されたため、その発現機構について推定した。その結果、輪の修飾に伴う輪の空孔の拡大と、輪成分間の相互作用の減少がその主な要因であることが示唆された。また、輪の修飾に応じたロタキサンの蛍光特性について調べたところ、輪の修飾によって軸末端置換基に由来する蛍光波長が変化した。輪の修飾に伴って溶媒和の状態が変化した結果、軸末端の push-pull 構造を有する発色団がソルバトクロミズムを示したのだと考えられる。

第 4 章では、サイズ相補性ロタキサンをポリマーの主鎖に導入して得られる、構造明確な CD 含有高分子ロタキサンの合成と構造について述べた。構造明確な低分子の CD 含有サイズ相補性[3]ロタキサンの軸末端から、ジフェニルりん酸を触媒とした $\epsilon$ -カプロラク톤のリビング開環重合を行うことで、構造明確なサイズ相補性高分子[3]ロタキサン **scP[3]rot** を得た。またその高分子末端に嵩高い置換基を導入する事で、高分子[3]ロタキサン **P[3]rot** を得た。ポリマー末端を封鎖していない **scP[3]rot** を溶媒中で加熱すると、低分子のサイズ相補性[3]ロタキサンと同様にして輪成分のデスクリップ反応が進行した。また、ポリマー末端を封鎖した **P[3]rot** を溶媒中で加熱すると、サイズ相補性部位から輪が抜け出て、目的とするポリマー上に輪の移動した高分子[3]ロタキサンが主生成物として得られた。

第 5 章では、ロタキサン架橋高分子の合成と分解特性について述べた。6 位モノ置換 $\alpha$ -CD を輪成分とし、ドデカンジアミンを軸成分としたウレアエンドキャップ法により、モノ置換 $\alpha$ -CD 含有サイズ相補性[3]ロタキサン架橋剤を得た。これを用い、AIBN を熱ラジカル開始剤としたビニルモノマーのフリーラジカル重合を行うことで、ロタキサン架橋された高分子架橋体 **RCP** を得た。この高分子架橋体は、主に幹ポリマーの溶解性に依存して種々の有機溶媒に膨潤し、ゲルを与えた。これを加熱すると、幹ポリマーを傷つけることなくロタキサン構造のデスクリップによるゲル全体の解架橋が進行し、ゲルは分解した。また、ダンベル部位に蛍光発光部位を含有する架橋剤を用いて得られたロタキサン架橋高分子 **F-RCP** では、ゲル自体もダンベル色素に由来する蛍光発光を示した。このゲルを加熱すると解架橋が進行してゲルが分解し、色素であるダンベルが溶液中に拡散するため溶液が蛍光発光した。蛍光色はロタキサン構造とダンベルのみの場合に対応して、ゲルでは青色、解架橋後の溶液では黄緑色を呈した。

これらの結果から、「単純な CD 含有ロタキサンの合成、構造制御法の開発」およびそこで得られる知見を基盤とした、「高分子系における CD 含有ロタキサンの精密な合成、および構造制御」という本論文の掲げる課題に対して一定の知見が得られた。特に、CD 含有[3]ロタキサンは特殊な分子であり、従来の有機化合物とは異なる反応性や性質を示すため、その合成法を確立したことや、不斉伝達、蛍光、加熱による運動特性についての基礎的な知見の獲得は有意義である。また、CD はユニークな特性を有する分子であり、それを輪成分としたロタキサンもユニークである。本論文では従来困難であったロタキサン合成に取り組むことで、その独特な性質の一端を明らかにしたと言える。

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) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	赤江 要祐		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)

This paper described about the synthesis and characterization of the simple rotaxane containing alkyl chain and  $\alpha$ -cyclodextrin (CD), and application to polymer system.

Chapter 1 mentioned introduction of the synthesis and structural regulation of CD-based rotaxane, its application for the polymer systems, and the purpose of this study.

Chapter 2 discussed the synthesis and modification of CD-based rotaxane having simple structure capable of applying polymer systems. To a pseudorotaxane prepared in water, phenylisocyanate derivatives were added in one-pot to afford rotaxanes in a easy manner in good yields. The modification of axle ends was carried out via Suzuki coupling reaction, and that of the wheels was carried out via peracylation.

Chapter 3 discussed the chirality analysis, fluorescence, and structural regulation method of CD-based rotaxanes. Induced CD of achiral dumbbell originated from the chirality of CD in rotaxane unit was investigated in detail. As a result, it revealed that the expansion of the wheel's cavity derived from the modification of the wheel, and decreasing the interaction between two CD units affected the plus minus of induced CD.

Chapter 4 discussed the synthesis and structure of CD-based macromolecular rotaxane obtained by introducing polymer into a structure-definite size-complementary rotaxane. A living ring-opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone from axle termini of the structure-definite size-complementary rotaxane connecting the polymer to the rotaxane. The kinetics of wheel mobility was investigated by NMR analysis.

Chapter 5 discussed the synthesis and dissociative property of rotaxane crosslinked polymer (RCP). A size-complementary rotaxane having mono-substituted  $\alpha$ -CD was used for the crosslinker to afford RCP via vinyl polymerization. The de-crosslinking process was examined by heating RCP, and was monitored by fluorescence spectra.

Chapter 6 concluded obtained results in each section and mentioned future aspect.

These results gave important and intriguing knowledge about the development of the synthesis and properties of simple CD-based rotaxanes and its application for the polymer system, which was the main topic of this study.

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).