

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)	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	赤江 要祐	
		氏名	職名		氏名	職名
論文審査	主査	高田 十志和	教授	審査員	芹澤 武	教授
審査員	審査員	手塚 育志	教授		大塚 英幸	教授
		小坂田 耕太郎	教授		小山 靖人	准教授

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「 α -シクロデキストリン含有ロタキサンの合成、構造、高分子系への展開」と題し、全6章で構成されている。

第1章「緒言」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、目的について述べている。

第2章「シクロデキストリン含有ロタキサンの合成と修飾」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 α -CD含有ロタキサンの合成法、修飾法について論じている。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により、簡便に収率よくロタキサンを得ている。また、NBSによるプロモ基の導入とそれに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を可能にしている。さらに、輪成分であるCDのO-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ることを見いだしている。

第3章「シクロデキストリン含有ロタキサンの構造特性とその制御」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ている。CD中を貫通す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ている。また、CDのアシル化に伴い誘起CDの符号が逆転することを明らかにしている。この逆転の機構について考察し、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と述べている。一方、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のは、輪の修飾に伴って軸末端のpush-pull構造を有する発色団の溶媒和の状態が変化し、ソルバトクロミズムを示したと考察している。

第4章「構造明確なシクロデキストリン含有高分子ロタキサンの合成と動的特性解析」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ている。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 ϵ -カプロラク톤のリビング開環重合により、構造明確なサイズ相補性高分子[3]ロタキサンscP[3]rotを得ている。また、その高分子軸末端に嵩高い置換基を導入することにより、高分子[3]ロタキサンP[3]rotを得ている。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、CDのデスリップ反応が進行し構成成分に分解するが、ポリマー末端を封鎖したP[3]rotを溶媒中で加熱した場合は、サイズ相補性部位から輪が抜け出てもポリマー鎖中に残り、目的とする高分子[3]ロタキサンが主生成物として得られることを明らかにしている。

第5章「サイズ相補性ロタキサンを架橋剤とした分解性架橋高分子の合成と特性評価」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ている。6位モノ置換 α -CDを輪成分、ドデカンジアミンを軸成分として、モノ置換 α -CD含有サイズ相補性[3]ロタキサン架橋剤をウレアエンドキャップ法により得ている。この架橋剤存在下、AIBNを開始剤としたビニルモノマーのラジカル重合により、ロタキサン架橋された高分子架橋体RCPを合成している。このRCPを溶媒に膨潤させて得られるゲルを加熱すると、架橋点にあるサイズ相補性ロタキサン部位の分解による解架橋が進行し、幹ポリマーを傷つけることなくRCPが分解することを明らかにしている。また、ダンベル部位に黄緑色の蛍光発光部位を有するロタキサン架橋剤を用いて得られた架橋高分子F-RCPでは、F-RCP自体も青色の蛍光発光を示すが、加熱により解架橋が進行しダンベル分子が溶液中に拡散するため溶液が黄緑色の蛍光発光することを明らかにしている。この結果は、蛍光色の変化による解架橋のセンシングの可能性を示唆するものであると結論している。

第6章「総括」では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。従来困難であったCD含有[3]ロタキサンの合成に成功し、その構造や物性に関する基礎的かつ新規な知見を得るとともに、構造明確な高分子ロタキサンへの誘導にも成功したことの意義が述べられている。

これらを要する本論文は、単純なCD含有ロタキサンの合成法及び構造制御法を開発するとともに、その知見を基盤として構造明確なCD含有高分子ロタキサンの合成を達成したものであり、工学上並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価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。