

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	固相系で機能する光および熱応答性ロタキサンスイッチの合成と応用
Title(English)	Synthesis and Application of Photo- and Thermoresponsive Rotaxane Switch Working in the Solid State
著者(和文)	朱南
Author(English)	Nan Zhu
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10124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,柿本 雅明,小坂田 耕太郎,石曾根 隆,大塚 英幸
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10124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	朱 南		
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	高田 十志和	教 授	審査員	石曾根 隆	教 授
	審査員	柿本 雅明	教 授		大塚 英幸	教 授
小坂田 耕太郎		教 授				

## 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、**Synthesis and Application of Photo-and Thermoresponsive Rotaxane Switch Working in the Solis State** (固相系で機能する光および熱応答性ロタキサンスイッチの合成と応用) と題し、英語で書かれ、全 5 章から構成されている。

第 1 章「Introduction」では、これまで報告されているロタキサンスイッチの合成、構造並びに制御方法について概観し、本研究の意義と目的について述べている。

第 2 章「Synthesis of Spiropyran-conjugated Rotaxane Switch and Its Photoisomerization」では、スピロピラン (SP) 構造を含むロタキサン光スイッチの可能性について論じている。SP 部位が光異性化により zwitterion 型のメロシアン(ME)となると、ME がクラウンエーテルと静電相互作用できる可能性に着目し、軸末端に SP を有する二級アンモニウム/クラウンエーテル型ロタキサン(SP-form)を合成している。この SP 部位を光異性化により ME 部位に変換すると、軸中のウレタン部位に局在していた輪成分(クラウンエーテル)が ME との静電相互作用より ME 部位に移動することを見いだしている。また、ロタキサン (SP-form) を PMMA マトリックス中に分散させたフィルムを作成し、それに UV 光を照射すると、溶液中と同様にフィルムの色および UV-vis 吸収スペクトルの変化が観測されたことから、ポリマー固相系においても SP 部位の ME 部位への光異性化に伴う輪成分の移動が起こることを明らかにしている。

第 3 章「Thermally Responsive Rotaxane Switch Triggered by Thermally Degradable Counteranion in the Solid State」では、アミン型ロタキサンスイッチの開発と固体状態でのスイッチ挙動について述べている。軸末端に輪成分と相互作用できる部位を有する 2 種類の三級アミン/クラウンエーテル型ロタキサンを合成し、これを固体状態でトリクロロ酢酸(TCA)と加圧混合しアミン部位をプロトン化し三級アンモニウム型ロタキサンとすることにより、輪成分がアンモニウム部位に局在するロタキサンとなることを明らかにしている。さらにこれを固体状態で 100°C に加熱するとトリクロロ酢酸の分解が進行し、アンモニウム部位がアミン部位に戻り輪成分はもとの相互作用部位へ移動したことを確認している。このように、固体状態で駆動するロタキサンスイッチの開発に成功した本系は、アンモニウム/クラウンエーテル型ロタキサンの一般的なスイッチ制御を固体状態で達成した最初の例であり、ポリマー系やより高度なシステムへの応用が期待されると結論している。

第 4 章「Syntheses and Solid-state Control of Polyphenylacetylene Possessing a Thermoresponsive Rotaxane Switch in the Side Chain」では、第 3 章で開発した固体状態で制御可能な分子スイッチシステムを側鎖にもつポリアセチレンの合成と固体状態でのらせん構造制御について述べている。三級アミン構造を有するロタキサン型フェニルアセチレンモノマーを  $[RhCl(nbd)]_2 / Et_3N$  触媒系を用いて重合し、ロタキサンスイッチを側鎖に有するポリフェニルアセチレンを合成している。このポリマーをガラス基板にキャストして得られるフィルムをトリクロロ酢酸のヘキサン溶液に浸漬することにより、三級アミン部位がアンモニウム部位へと変化すること、またフィルムの色がポリアセチレン主鎖の構造変化に対応して赤色から黄色に変化することを明らかにしている。一方、このフィルムをホットプレート上で 100°C に加熱すると、フィルムの色が逆に黄色から赤色へ戻ることを見いだしている。後者の変化は、フィルム状態において、トリクロロ酢酸の熱分解による側鎖ロタキサン部位のスイッチとそれに伴う主鎖近傍の立体環境の変化が、最終的にポリアセチレン主鎖のらせんピッチ変化を引き起こした結果であると論じている。この固体状態でのらせん構造制御達成は、固相系で機能するロタキサンスイッチの可能性を高めるものと結論している。

第 5 章「Conclusion」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、固相で機能する光および熱応答型ロタキサンスイッチを開発するとともに、その機能を活用してポリアセチレン主鎖のらせん構造制御を達成したもので、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価値があるものと求められる。