

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサンの動的特性を利用した分子スイッチの構築とそれによる高分子構造制御
Title(English)	
著者(和文)	鈴木咲子
Author(English)	Sakiko Suzuki
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:, 授与年月日:2014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,大塚 英幸,石曾根 隆,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:., Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

研究題目

ロタキサンの動的特性を利用した分子スイッチの構築とそれによる高分子構造制御

東京工業大学大学院理工学研究科 有機・高分子物質専攻 高田研究室

鈴木 咲子

概要

本研究では、軸上の輪成分の局在位置の制御によるロタキサンスイッチシステムの構築とロタキサンスイッチ集積、伝達によるポリマーの高次構造制御を目的として、酸塩基応答性を持つ3級アミン型ロタキサンの合成法の確立とその挙動の精査、およびらせん型フォルダマーの側鎖におけるロタキサン構造のスイッチに伴う高次構造制御を行った。

第一章「緒論」では、本論文の基幹となるロタキサン分子スイッチおよびロタキサンをポリマー上に集積したポリロタキサンへの集積化についてその概念と関連研究ならびに本研究で高次構造制御に用いたらせんフォルダマーについて概観し、本研究の目的と意義について述べた。

第二章「3級アンモニウム塩型ロタキサンの合成とそれを用いたロタキサンスイッチの構築」では、3級アミンアンモニウム塩型ロタキサンの汎用的な合成法の確立と、ロタキサンスイッチとしての酸塩基応答性について検討した結果について述べた。まず、ロタキサンの軸中のアンモニウム部位を直接修飾する3級アミン型ロタキサンの合成法を確立した。この方法ではネオペンチル基のような嵩高い分岐アルキル基でも中程度の収率で合成ができる。また、対応するアルデヒドの添加によって反応性の低いアルキル化でも可能であり、本合成法の汎用性の高さを示した。合成した3級アミン型ロタキサンはその酸塩基応答性を精査することでスイッチとして機能を示し、さらに軸中に2つの3級アンモニウム塩をもつ対称なロタキサンのアンモニウム塩間のシャトリング挙動のエネルギー障壁を比較することで、3級アンモニウム塩上の置換基の影響を明らかにした。このエネルギーは、アルキルスパーサーの長さおよびアンモニウム塩上のアルキル基の大きさ、酸性度に依存し、3級アンモニウム塩型ステーションの相互作用をチューニングできる可能性が示された。

第三章「側鎖にロタキサン構造を導入したらせんフォルダマーの合成とその高次構造」では、側鎖にロタキサン構造を導入したポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)を合成し、その高次構造であるらせん構造への側鎖上のロタキサン構造の影響を検討することで、らせん構造制御について得た基礎的な知見について述べた。第二章で検討した3級アミン型ロタキサンモノマーの銅触媒を用いたカップリング重合によって、ロタキサンスイッチを側鎖に導入したポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)を合成した。その酸塩基応答性を検討したところ、ポリマー中に集積された状態でもロタキサンスイッチが有効に機能することを明らかにした。このロタキサンスイッチを用いることで、輪成分から主鎖への影響を変化させることができることがわかった。合成したポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)は高極性溶媒中、疎溶媒効果によってらせん構造を形成した。3級アミン型およびアンモニウム塩型の場合では、その極性の違いによって異なる溶媒依存性を示すことも分かった。このようにロタキサンスイッチによるらせんランダムコイルの構造制御を達成した。

第四章「ロタキサンスイッチによるらせんフォルダマーの構造制御」では、側鎖に光学活性なロタキサン構造を導入したポリ(*m*-フェニレンジエチニレン)を合成し、側鎖上のロタキサンから主鎖への空間的な不斉伝達に

よる片巻きらせん構造の誘起とその制御について述べた。第一項では、ビナフチル基に由来する軸不斉を持つクラウンエーテルを用いた3級アミン型ロタキサン構造を側鎖に導入し、ポリマーの合成とロタキサンスイッチの効果について述べた。高極性溶媒中で輪成分が主鎖近傍に存在するときのみビナフチル基由来のものとは異なるコットン効果が生じ、輪成分から主鎖への空間的な不斉伝達によって片巻きらせん構造が誘起されていることが明らかになった。このコットン効果は輪成分を主鎖から遠ざけると消失し、その空間的な不斉伝達が失われたことを示した。これは塩基によって中和することで元に戻った。つまり輪成分の軸中の位置を可逆的に制御するロタキサンスイッチによる片巻きらせん構造の制御を達成した。

ロタキサンは各成分がアキラルであっても輪成分が上下左右非対称、軸成分が左右非対称であれば、構造上の分子不斉を有する。第二項では、このような分子不斉型ロタキサンを側鎖に導入した場合においても、輪成分が主鎖近傍に局在するときのみ主鎖の吸収領域に大きなコットン効果が観測され、片巻きらせんが誘起されることについて述べた。このコットン効果は酸を添加し、ロタキサンスイッチによって輪成分を主鎖から遠ざけることで消失し、主鎖への空間的な不斉伝達が減少した。第一項のビナフチル基を不斉源として輪成分に導入し、それをロタキサンスイッチによって移動させることで不斉伝達の制御を達成した。第二項における分子不斉型ロタキサンは明確な不斉源をもたないが、輪成分の移動によってその不斉伝達が制御された。このような構成成分中に不斉源をもたないトポジカルな不斉によってもロタキサンスイッチによる高分子構造制御が可能であることを示した。

第五章「総括」では、本研究の結果を総括し、結論を述べた。

以上のように、本論文では効率の良い酸-塩基応答性スイッチである3級アミン型ロタキサンの汎用合成法とそのスイッチとしての機能を明らかにし、それを側鎖に集積させた側鎖型ポリロタキサンにおいて主鎖の高次構造であるらせん構造を可逆的に制御することに成功した。すなわち、軸上の輪成分の局在位置制御によるロタキサンスイッチシステムの構築と、ロタキサンスイッチの集積、伝達によるポリマーの高次構造制御を達成した。