

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサン構造を利用した高分子トポロジー変換システムの構築
Title(English)	Development of Transformation System of Polymer Topology Based on Rotaxane Structure
著者(和文)	青木大輔
Author(English)	Daisuke Aoki
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9434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,芹澤 武,早川 晃鏡,道信 剛志
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9434号, 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

# 論文の要約

有機・高分子物質専攻 青木大輔

本研究は、末端や分岐の有無および数といった高分子トポロジーが高分子材料設計における重要な指標ととらえ、高分子のトポロジー変換により物性を制御できる材料の創出を目的とし、ロタキサン構造による高分子合成の連結とそれを用いる高分子のトポロジー変換システムの構築を行ったものである。高分子のトポロジー変換システムの報告例は少なく、構造明確なトポロジー変換には化学反応に伴う副生成物の除去といった厳密な精製が必要であった。本研究ではこの点を克服し、高分子のトポロジー変換を「高分子」と「ロタキサン構造」を組み合わせることで厳密な精製が必要ない簡便なトポロジー変換として達成した。

第1章 “緒言” では、高分子のトポロジー効果とロタキサンについてそれぞれの特徴および応用について概観し、本研究の目的と意義について述べた。

第2章 “高分子[2]ロタキサンの合成法の確立” では、高分子鎖を軸成分とし輪成分を1つだけ有する高分子[2]ロタキサンの合成を、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 (DB24C8) 包接錯体をベースとしたRotaxane end-cap method とRotaxane-from methodの二種類の方法を用いて行った結果について述べた。Rotaxane end-cap method では高分子末端と低分子擬ロタキサンの反応の際に輪成分が軸成分から抜け出ることを防ぐために、仮止めとして求核置換反応活性なメシチルスルホン酸エステルを用い反応性低分子ロタキサンとした。この反応性低分子ロタキサンとアニオン重合末端との求核置換反応によって、ポリマー鎖をメシチルスルホン酸エステル部位と置換することでポリマー軸中に輪成分を1つ導入することに成功した。

Rotaxane-from methodでは、弱酸性であるジフェニルリン酸を重合触媒に用いることで $\delta$ -VLの重合を擬ロタキサン開始剤から温和な条件で進行させた。重合中の輪成分の脱離を完全に抑制しつつ末端封鎖を行い、簡便で高収率、高純度な高分子[2]ロタキサンの合成を達成した。さらに、得られた高分子[2]ロタキサンの2級アンモニウム塩部位をアセチル化することでDB24C8との相互作用を切断し、輪成分が軸上を自由に運動できる高分子[2]ロタキサンを得た。モデル実験から輪成分は軸上を端から端まで運動できることを明らかにし、このことが軸成分の物性に影響を与えることを確認した。

第3章 “ロタキサン構造を連結点にもつブロックコポリマーの合成とその構造解析” では、輪成分に官能基を導入した単官能DB24C8を合成し、Rotaxane-from methodにより単官能高分子[2]ロタキサンを合成した結果について述べた。この単官能高分子[2]ロタキサンをgrafting-from法のマクロイニシエーターとして、モノマーの重合を行い、ロタキサン構造で連結したブロックコポリマーが簡便に合成できることを明らかとした。

第4章 “ロタキサン構造を連結点とする新規高分子の合成と分岐状-線状トポロジー変換” では、純粋なロタキサン効果のみを観測するモデルとして軸成分と輪成分の側鎖が同一成分であり、且つ軸成分との分子鎖長が同一の構造明確な空間結合型ポリバレロラクトンを合成し、その特性を評価した。その結果、2級アンモニウム/クラウンエーテル相互作用を切断することで自由になったグラフト鎖は極性溶媒中塩基条件において主鎖ポリマーの完全に、端から端へと移動することができ、非極性溶媒中ではウレタン/クラウンエーテル相互作用により逆末端に局在化していることがわかった。2つの相互作用を駆動力として用いることでポリマーの分岐構造から直線構造への変換を達成し、それが流体力学的半径の増加という物性変化によることを明らかにした。

第5章 “分岐状-直鎖状トポロジー変換可能なブロックコポリマーの合成とトポロジー変換による物性変化” では、第3章と第4章で検討したミクロなトポロジー変換をマクロな形として実現させるために、ハードなA成分とソフトなB成分から成るロタキサン構造を連結点としたA<sub>2</sub>B型スターポリマーの合成とその特性評価について述べた。合成したA<sub>2</sub>B型スターポリマーの輪成分の位置を末端まで移動させ、A<sub>2</sub>B型スターポリマーからABA型ブロックポリマーとすることで、両末端のAセグメントの独立したドメイン形成に伴う架橋構造が生まれ、大きな物性変化に至ったことを確認した。

第6章 “2つの高分子[2]ロタキサン構造から成るポリマーの合成と線状-環状トポロジー変換” では、ロタキサンダイマー構造を連結点とする可動領域の大きな線状の高分子[2]ロタキサンを合成し、その環状高分子へのトポロジー変換による流体力学的半径の減少という物性変化を明らかにした。

第7章 “総括” では、本研究の結果を総括し、今後の展望について述べた。以上のように、本論文では動的な構造変化を特徴とするロタキサン構造を高分子に導入することにより、高分子鎖の一次構造(トポロジー)を任意に変化させ、同時に物性も制御できる材料を構築することに成功した。