

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:甲第9432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:甲第9432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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)

Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻:	有機・高分子物質	専攻:	申請学位 (専攻分野):	博士 (工学)
Department of			Academic Degree Requested	Doctor of
学生氏名:	鈴木咲子		指導教員 (主):	高田十志和
Student's Name			Academic Advisor(main)	
			指導教員 (副):	大塚英幸
			Academic Advisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

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その集積、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導入した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。

第二章では、酸-塩基応答性ロタキサンスイッチとして機能する3級アミン型ロタキサンの合成法の確立とスイッチシステムの構築について述べた。ロタキサン軸中のアンモニウム部位をアミンの還元的アルキル化法を改良して直接アルキル化する手法を確立し、様々なアルキル基のN上への導入を行った。また、合成した3級アミン型ロタキサンの酸-塩基応答性を精査することで分子スイッチとしての機能を示し、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を用い、そ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スイッチ特性への影響を明らかにした。このエネルギーは、アルキル Spacer 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との相互作用をチューニングできる可能性を明らかにした。

第三章では、側鎖にロタキサン構造を導入したポリ(*m*-フェニレンジエチレン)を合成し、そのらせん構造に対する側鎖上のロタキサン構造の影響を検討することで、らせん構造制御に関する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、このロタキサンスイッチによって輪成分から主鎖への影響を制御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-ランダムコイル間の構造制御を達成した。

第四章では、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たポリマーを用いた。高極性溶媒中で輪成分が主鎖近傍に存在するときの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たことから、輪成分から主鎖への空間的な不斉伝達によってその主鎖に片巻きらせん構造が誘起されていることを明らかにした。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、またこれは塩基によって中和することで元に戻ることを明らかにした。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。

さらに、第二項では、アキラルな構成成分からなるが、構造上の不斉を有する分子不斉型ロタキサンを側鎖に導入した場合について述べた。その高次構造の検討において、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たことから片巻きらせんが誘起されること、さらに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することを明らかにした。第一項のビナフチル基という明確な不斉源の移動による不斉伝達の制御だけでなく、第二項では、分子不斉型ロタキサンのように構成中に不斉源をもたないトポロ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。

第五章では、本研究の成果を総括するとともに、今後の展望について述べた。

以上のように、本論文では3級アミン型ロタキサンの汎用合成法を開発し、その酸-塩基応答性スイッチとしての機能を明らかにするとともに、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、情報伝達によるポリマーの高次構造制御を達成した。

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 1 copy of 800 Words (English).

(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 Doctor of	(工学)
学生氏名 : Student's Name	鈴木咲子		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	高田十志和	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	大塚英幸	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

In this thesis, the author studied the construction of rotaxane switch for controlling the switchable structures between one-handed helix and random coil structure of polymer having the rotaxane moiety in the side chain.

In chapter 1, the author described the so far reported research works on rotaxane switch, polyrotaxane and helical foldamer to reveal the purpose and meaning of this work. In chapter 2, the author reported the synthetic method of *tert*-amine-type rotaxane possessing an effective acid-base stimuli-responsive switching system. Various *tert*-amine-type rotaxanes were synthesized by the reductive N-alkylation of the ammonium moiety on rotaxane axle. In addition, shuttling behavior of *tert*-amine-type rotaxane directed toward molecular switch system was also examined in detail by the reversible ammonium/amine function conversion by acid/base treatment. In chapter 3, the author synthesized poly(*m*-phenylene diethynylene)s with the rotaxane switch on the side chain and effect of the rotaxane switch on the helix-folding was studied. The high-molecular weight poly(*m*-phenylene diethynylene)s were obtained by the oxidative-coupling of *tert*-amine-type rotaxane containing diethynyl monomer. The *tert*-amine/ammonium salt-type rotaxane switch system could work on the polymer side chain. The folded helix conformation of the main chain was stabilized by the intramolecular π - π interaction between the main chains in polar solvent. In addition, the control of main chain structure between folded helix and random coil structure could be achieved using the rotaxane switch on the side chain. In chapter 4, the control of helical conformation of poly(*m*-phenylene diethynylene)s utilizing optically active rotaxane switch placed on the side chain was studied. In section 1, the one-handed helix was formed via the through-space chirality transfer from optically active rotaxane wheel, when the wheel components were closed to the polymer backbone. In addition, the positional switch of the rotaxane wheel on the side chain of the polymers was successfully performed as a switch to control the reversible one-handed helix-random coil transition. In section 2, the induction and control of one-handed helix was achieved using a topologically chiral rotaxane as a chiral source. In chapter 5, the author summarized the results obtained, and described the conclusion of this work.

In summary, the construction of the rotaxane switch system and its use for the control of the high-order structure of poly(*m*-phenylene diethynylene) was accomplished in this work.

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).