

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

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	鈴木咲子		
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	道信剛志	准教授
	審査員	大塚英幸	教授			
		手塚育志	教授			
石曾根隆		准教授				

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「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」と題し、全5章から構成されている。

第一章「緒言」では、本研究の基幹となるロタキサンの分子スイッチとしての活用、ロタキサンのポリマー上へ集積、ならびにらせんフォルダマーの構造制御について概観し、本研究の目的と意義を明らかにしている。

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を用いたロタキサンスイッチの構築」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ている。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の改良による直接アルキル化法を確立し、窒素原子上への様々なアルキル基や官能基をもつアルキル基の導入に成功している。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明らかにしている。さらに、軸中に2つの3級アンモニウム塩部位をもつ対称なロタキサンを用い、構成成分のシャトリングのエネルギー障壁を算出・比較することで、3級アンモニウム窒素上の置換基が及ぼすスイッチ特性への効果を明らかにしている。このエネルギー障壁の値は、軸アルキルスぺーサーの長さおよびアンモニウム窒素上のアルキル基の大きさ並びにアンモニウム塩の酸性度に依存することから、3級アンモニウム塩型ステーションの相互作用の強さを制御できる可能性に言及している。

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、側鎖にロタキサン部位をもつポリ (*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に及ぼす側鎖上のロタキサン構造の効果を検討し、得られたらせん構造制御に関する基礎的な知見について述べている。第二章で検討した3級アミン型ロタキサンモノマーから、銅触媒を用いた酸化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) を合成している。またその酸-塩基応答性の検討から、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、すなわちこのロタキサンスイッチによって輪成分から主鎖への情報伝達を制御できることを明らかにしている。さらに、このポリマーは高極性溶媒中で疎溶媒効果によってらせん構造を形成すること、また3級アミン型およびアンモニウム塩型ロタキサン側鎖をもつ場合、その高次構造はそれぞれ異なる溶媒依存性を示すことを明らかにしている。

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部位をもつポリ (*m*-フェニレンジエチニレン) を合成し、側鎖ロタキサンから主鎖への空間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ている。第一項では、軸不斉ビナフチル基を含むクラウンエーテル型輪成分をもつ3級アミン型ロタキサン部位を側鎖に導入したポリマーにおいて、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現れたことから、輪成分から主鎖への空間不斉伝達によって主鎖に片巻きらせん構造が誘起されたことを見いだしている。このコットン効果は、酸を添加し輪成分を主鎖から遠ざけると消失するものの、塩基の添加によってまた元に戻ることを明らかにしている。すなわち、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を用いることで、らせん構造の制御が達成できると結論している。また第二項では、分子不斉の一つであるトポロジカル不斉を有するロタキサン部位を側鎖に導入したポリ (*m*-フェニレンジエチニレン) の高次構造制御について述べている。このポリマーの高次構造を検討し、側鎖ロタキサンの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ることから、片巻きらせん構造が誘起されることを明らかにしている。また、この系に酸を添加し輪成分を主鎖から遠ざけるとこのコットン効果は消失したことから、トポロジカル不斉ロタキサン部位からの主鎖への空間不斉伝達が大きく低下したためであると推論している。このように、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と述べている。

第五章「総括」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ている。

これを要するに本論文は、効率的なロタキサンスイッチを構築し、それを用いてらせんフォルダマーの構造を自在に制御することに成功したもので、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認められる。