T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（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	青木　大輔	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	高田十志和	教　授	道信　剛志	准教授
	審査員	手塚　育志	教　授		
		芹澤　　武	教　授		
		早川　晃鏡	准教授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は「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」と題し、全7章から構成されている。

第1章「緒論」では、本研究の背景となる高分子のトポロジー効果とロタキサンの構造的特徴について概観し、本研究の意義と目的について述べている。

第2章「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二つのルートで検討し、優れた合成法を開発したことについて述べている。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）包接錯体である[2]ロタキサンを封鎖剤とする“Rotaxane end-cap”法と、同様の擬[2]ロタキサンを開始剤とするRotaxane-from 法の二つの合成法を考案し、それぞれについて検討している。“Rotaxane end-cap”法では、求核置換反応活性なメシチルスルホン酸エステル部位を軸末端に持つ[2]ロタキサンとリビングポリマーアニオンとの求核置換反応によって、ポリマー軸と輪成分それぞれ1つずつからなる高分子[2]ロタキサンの合成に成功している。Rotaxane-from法では、ヒドロキシ基を軸末端にもつ擬[2]ロタキサン開始剤にジフェニルリン酸を重合触媒に用いてδ-バレロラクトン（δ-VL）の重合を行った後、成長末端ヒドロキシル基を嵩高いイソシアナートで末端封鎖し、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ている。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との相互作用を除去し、輪成分が軸上を自由に運動できる高分子[2]ロタキサンを得ている。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、さらにこれが軸成分の物性に影響を与えることを確認している。得られた結果から、Rotaxane-from 法は高分子[2]ロタキサンの極めて効果的な合成法であると結論している。

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、第2章で開発したRotaxane-from法を用い、官能基を導入した単官能DB24C8を輪成分とする単官能高分子[2]ロタキサンの合成とそれを用いる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について述べている。特に、単官能高分子[2]ロタキサンをgrafting-from法の高分子開始剤としてモノマーの重合を行うことで、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にしている。

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、同一成分ポリマーのロタキサン連結により得られるポリマーの合成と、その分岐状-線状トポロジー変換について述べている。軸成分のポリマーと輪成分に結合したポリマーが同一成分且つ同一分子鎖長の構造明確なロタキサン連結グラフト型ポリバレロラクトンを合成し、その特性を評価している。その結果、軸成分と輪成分間の引力的相互作用を切断することで並進運動性が高まった輪成分に結合したグラフト鎖は、軸成分ポリマー上を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/クラウンエーテル間の相互作用により軸成分ポリマーのもう一方の末端に局在していると推論している。このようなポリマーの分岐構造から直線構造への変換は、流体力学的半径の増加という結果からも支持されると結論している。

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、前章で検討したミクロなトポロジー変化をマクロな変化に結実させた結果について述べている。室温以下のガラス転移温度（T_g）を有するソフトなAポリマーと室温以上のT_gをもつハードなBポリマーをロタキサン構造で連結し、A_2B非共有結合型スターポリマーを合成している。このA_2B型スターポリマーにおいて、Bポリマーが結合している輪成分をAポリマーの末端まで移動させ、A_2B型スターポリマーからABA型トリブロックコポリマーとした結果、Aセグメントの両末端にあるBセグメントの架橋構造形成に基づく物性変化を確認し、ミクロ構造変化をマクロな物性変化に転換させることに成功している。

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、ロタキサン構造によるポリマー連結を2箇所もつポリマーの線状-環状トポロジー変換を行った結果について述べている。互いに軸成分が貫通し合った構造のロタキサン二量体を連結点とする線状の高分子[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とそれに伴う物性変化を確認している。

第 7 章では、本論文の各章で得られた結果について総括し、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、動的な構造変化を特徴とするロタキサン構造で高分子鎖を連結する手法を開発し、それを活かしたロタキサン連結ポリマーの一次構造変化を物性変化に転換することに成功したものであり、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な価値があるものと認められる。